第二版

分析化学手册

化学分析

（第二分册）

FENXI HUAXUE SHOUCE



分析化学手册

（第二版）

第二分册

化　学　分　析

杭州大学化学系分析化学教研室　编

化学工业出版社
·北　　京·

《分析化学手册（第二版）》编辑委员会

程介克　武汉大学
陈洪渊　南京大学
于德泉　中国医学科学院药物研究所
张玉奎　中国科学院大连化学物理研究所
张孙玮　杭州大学
刘振海　中国科学院长春应用化学研究所
丛浦珠　中国医学科学院药物研究所
彭图治　杭州大学
杨峻山　中国医学科学院药用植物研究所
柯以侃　北京化工大学
王国顺　杭州大学
任惠敏　化学工业出版社

第二版前言

分析化学是人们获得物质化学组成和结构信息的科学。由于多学科的交叉渗透，现代分析化学已发展成为一个庞大的学科体系，建立起了比较成熟的多种分析方法，包括色谱分析、电化学分析、光谱分析、波谱分析、质谱分析、化学分析、热分析、放射分析、生化分析等。它一方面在科学研究中起着至关重要的作用，极大地推动着其他学科的发展；另一方面还直接服务于国民经济和生产建设的需要。同时，当代科学技术和人类生产活动的飞速发展也向分析化学学科提出了严峻的挑战，并带来了前所未有的发展机会。

我国的分析化学学科在新中国建立以来，特别是改革开放以后，取得了长足的发展。到目前为止，在全国范围内已形成了一支以中国科学院和高等院校及各部委研究所为核心的分析化学科研队伍，和一个涉及生物、环境、材料、临床、医药、地质、冶金、石化、宇航、商检、法医、侦破和考古等领域的庞大分析检验队伍，共同构成了我国分析化学学科研究发展的源泉和推广应用的基地。在多年的发展过程中，无论是分析化学的基础理论，还是实际应用方面，都已形成了丰富的知识和经验的积累，需要进一步的总结和推广。

《分析化学手册》是一部比较全面的反映现代分析技术，供化学工作者使用的专业工具套书。手册第一版自 1979 年出版以来，在读者中形成了一定的影响，已成为许多分析化验室的必备图书。但由于受组稿时的历史条件所限，加上近 20 年来是世界和我国的科学技术，包括分析化学学科飞速发展的时期，原手册第一版在内容和编排上已不能全面反映当前我国分析化学的发展现状。因此，根据广大读者的要求，我们组织了这套《分析化学手册》的修订工作。

在第一版原有 6 个分册的基础上，这次经扩充和修订为以下 10 个分册：

第一分册　基础知识与安全知识
第二分册　化学分析
第三分册　光谱分析
第四分册　电分析化学
第五分册　气相色谱分析
第六分册　液相色谱分析
第七分册　核磁共振波谱分析
第八分册　热分析
第九分册　质谱分析
第十分册　化学计量学

其中第一分册为基础内容，收集了分析工作中常用的基础数据、分析实验室

的安全知识及分析数据的常规处理、计算机应用的基础知识。第十分册所涉及的化学计量学是近些年来发展非常迅速的化学学科的一个分支，与分析化学有着特殊密切的关系，它应用数学和统计学的方法，并引入计算机科学的发展成果，其研究对象几乎涉及分析化学的所有过程，对于设计或选择最优的分析方法，解析大量的化学分析数据以最大限度地获取化学信息等具有普遍的指导意义，因此修订时增加这一部分内容。其他各分册均是按分析方法及所采用的主要仪器类型来划分，大体包括两方面的内容：基础原理、基础数据部分和实际应用部分。

本次修订，在内容上我们着重收录了基础性的理论和发展较为成熟的方法及应用，注意推陈出新，更新有关数据，增补各自领域近些年的新发展新成果，特别是计算机应用、多种分析手段联用技术的发展，以及分析技术应用于生命科学等的内容。

在编排方式上，进一步突出了手册的可查性。各册均编排主题词索引，与目录相互补充。手册中所涉及的名词术语统一采用国家自然科学名词审定委员会发布的标准，计量单位参照国家标准《GB 3100～3102—93・量和单位》的有关规定贯彻执行。其他凡有国家标准的也一律采用相关最新标准。

第二版的重编修订工作得到了我国分析化学界的大力支持，包括11位中国科学院院士在内的近30位知名专家、学者应邀担任了手册修订的编委会成员，全套书的修订出版凝聚着他们大量的心血和期望，在此谨向他们，以及在编写过程中曾给予我们热情支持与帮助的有关院校、科研单位及厂矿企业的专家和同行们，致以衷心的感谢。同时我们也真诚地期待着广大读者的热情关注和批评指正。

《分析化学手册》编委会

1996年6月

本分册修订说明

本分册第一版出版至今已有10多年，在这一期间，随着科学技术与生产实践的发展，分析化学学科及测试技术都上了一个新台阶。本次修订对书的内容进行了较大幅度的调整与更新。原第一版中有关分析化学试验的试剂、试样的准备与处理、缓冲溶液等内容，已移至第一分册中；有关色谱分析（包括柱色谱、纸色谱、电泳、薄层色谱等）的内容将在相关的色谱分析分册中出现。调整以后，本分册内容主要为分离与富集、定性分析、定量分析，共三篇十六章。在分离与富集部分，补充了沉淀分离法的应用，收录了最新的有机沉淀富集剂、萃取剂和萃取体系；无机定性分析部分作了较大删减，保留了元素和离子的化学鉴定方法，并按元素周期表的新的分族方法列出了各元素及离子与常用试剂的反应；在有机定量分析部分，增加了衍生物的制备方法及其熔、沸点等物性参数；在重量分析法部分增加了重量分析标准方法；在滴定分析各章，补充了新的指示剂及应用，特别是在络合滴定法部分收集了近几年在应用方面的文献100多篇；在非水滴定法中增加了非水滴定的溶剂、滴定剂及在药物分析中的应用；在有机定量分析部分，增加了官能团的分析；在气体分析部分，增加了国际与国内有关气体的排放标准。此外书中还新增加了表面活性剂在分析化学中的应用和示波滴定法两章内容。全书贯彻《中华人民共和国国家标准 GB 3100～3102—93・量和单位》的有关规定，所有物理量和数据全部以法定计量单位表示，必要时，为方便读者列出新旧两种单位制的数据。

本分册由杭州大学化学系分析化学教研室编写。参加第一版书编写工作的有：戚文彬、吕荣山、傅克廷、杨国梁、何圣凤、汤福隆、张孙玮、施清照、王国顺。参加本次编写工作的有：郭伟强和戚文彬（第一～四章和第十五章）、张嘉捷和戚文彬（第五章、第七章的部分）、王国顺（第六、十一、十三章及第七章的部分）、傅克廷（第八、十六章）、施清照（第九章）、陈秀华（第十、十二章）及西北大学化学系的宋俊峰和赵瑞（第十四章）。王国顺负责通阅和整理全稿。

北京大学化学系慈云祥教授担任本书稿主审，李克安、刘峰、庄乾坤、姚光庆、裴伟伟等教授分别承担了不同章节的审稿工作。本书修订过程中得到了我国著名分析化学专家本手册编委会委员：高鸿教授、高小霞教授、周同惠教授、陆婉珍教授、汪尔康教授、王夔教授、陈耀祖教授、孙亦梁教授、王敬尊教授等诸多专家的指导和帮助，在此一并致以衷心感谢。

在这次修订中我们认真听取了各方面的意见，力求新版手册既保持原有的特色，又反映化学分析方面的最新发展，以适应读者的需要。但是由于时间较紧，加之我们的知识面及水平有限，在书中可能存在许多缺点、不足乃至错误之处，热忱期待广大读者予以批评指正。

编者

1997年4月于杭州

目　录

第一篇　分离与富集

第一章　沉淀分离法 …… 1
第一节　沉淀分离法 …… 1
一、无机沉淀剂 …… 1
二、有机沉淀剂 …… 3
三、均相沉淀法（均匀沉淀法） …… 9
四、元素和离子的沉淀分离法 …… 14
第二节　共沉淀分离法 …… 19
一、无机共沉淀 …… 20
二、有机共沉淀 …… 23
参考文献 …… 25
第二章　溶剂萃取分离法 …… 26
第一节　概述 …… 26
一、分配系数 …… 26
二、分配比 …… 26
三、分离系数（分离因数） …… 26
四、萃取率（E） …… 27
五、萃取常数（K_{ex}） …… 27
六、$pH_{1/2}$ …… 28
第二节　常用萃取方法和装置 …… 28
一、单级萃取的常用装置 …… 28
二、连续萃取的常用装置 …… 29
三、逆流萃取法及克雷格萃取装置 …… 30
第三节　萃取体系、萃取剂和可萃取化合物 …… 31
一、萃取体系类型 …… 31
二、主要萃取剂 …… 32
三、螯合剂的离解常数 …… 44
四、金属螯合物的萃取常数 …… 50
五、有机化合物的萃取常数 …… 55
第四节　萃取溶剂 …… 59
一、萃取溶剂的分类 …… 59
二、各类萃取溶剂的互溶性规律 …… 59
三、溶剂的选用 …… 62
四、萃取用有机溶剂的物理常数 …… 62
第五节　各种萃取体系 …… 65
一、螯合物萃取体系 …… 65
二、利用高分子胺的萃取体系 …… 97

三、形成离子缔合物的萃取体系 …… 106
四、协同萃取体系 …… 114
五、冠状化合物萃取体系 …… 115
第六节 元素和离子的溶剂萃取分离法 …… 117
第七节 固相萃取法 …… 155
第八节 新型萃取方法 …… 157
一、超临界流体萃取 …… 157
二、双水相萃取 …… 158
三、反微团 …… 158
参考文献 …… 158
第三章 离子交换分离法 …… 159
第一节 名词与术语 …… 159
一、交换容量 …… 159
二、交联度 …… 159
三、选择性、选择系数（分离因数） …… 160
四、始漏点和始漏量 …… 161
五、离子对树脂的亲和性 …… 161
第二节 离子交换剂 …… 161
一、天然阳离子交换剂 …… 161
二、重要的离子交换树脂 …… 162
三、无机离子交换剂 …… 174
四、其他类型离子交换剂 …… 174
第三节 分配系数、分离因数及其他 …… 179
一、分配系数 …… 179
二、分离因数 …… 193
三、洗脱序 …… 194
四、再生剂 …… 195
第四节 离子交换分离法的应用 …… 195
一、元素和离子的离子交换分离法 …… 195
二、有机物的离子交换分离法 …… 211
参考文献 …… 217
第四章 蒸馏、气化、升华和其他分离法 …… 218
第一节 概论 …… 218
一、可利用的挥发性元素的基本情况 …… 218
二、术语与概念 …… 218
第二节 无机物的蒸馏分离法 …… 220
第三节 有关蒸馏分离的某些数据 …… 222
第四节 理论板值 …… 230
一、理论板值的测定 …… 230
二、理论板值与理论板高度的关系 …… 233
三、分馏柱选择示例 …… 233
第五节 氢化物分离法 …… 234
第六节 升华分离法 …… 236
第七节 其他分离方法 …… 236

一、液膜分离法 …… 236
二、浮选分离法 …… 237
三、热色谱分离法 …… 239
四、分离方法的选择 …… 241
参考文献 …… 241
第五章　分离富集中表面活性剂的应用 …… 242
第一节　概述 …… 242
一、表面活性剂的分类 …… 242
二、表面活性剂的亲憎平衡值（*HLB*） …… 243
三、表面活性剂的临界胶束浓度（C_{mc}）和聚集数（*N*） …… 244
第二节　有机溶剂中用于分离富集的表面活性剂 …… 252
一、常用的表面活性剂有机溶剂体系 …… 252
二、有机溶剂萃取中表面活性剂的应用 …… 254
第三节　用于水溶液中分离富集的表面活性剂 …… 259
一、析相液-液萃取法（浊点析相法） …… 259
二、形成凝聚体的析相法 …… 260
三、胶束增效的超滤法（MEUF） …… 260
参考文献 …… 261

第二篇　定 性 分 析

第六章　无机定性分析 …… 262
第一节　常用试剂与离子的反应 …… 262
第二节　初步试验 …… 267
一、灼烧试验 …… 267
二、焰色反应 …… 268
三、溶解度试验 …… 268
四、氧化性物质和还原性物质的试验 …… 269
第三节　元素和离子的化学鉴定法 …… 271
参考文献 …… 303
第七章　有机定性分析 …… 304
第一节　概述 …… 304
第二节　初步试验 …… 304
一、初步审查 …… 304
二、灼烧和热解试验 …… 305
三、高锰酸钾、溴、三氯化铁及碘仿试验 …… 307
第三节　元素定性分析 …… 314
一、有机化合物中元素的鉴定法 …… 315
二、根据元素鉴定结果进行初步试验 …… 316
第四节　官能团检验 …… 321
第五节　衍生物的制备 …… 325
一、醛、酮和醌 …… 327
二、酯和内酯 …… 331
三、碳水化合物 …… 333
四、醇 …… 334

五、醚和烃 …… 336
六、羧酸 …… 339
七、酸酐 …… 341
八、酚和烯醇 …… 342
九、胺 …… 344
十、肼和氨基脲 …… 347
十一、亚胺、席夫碱和醛-氨 …… 348
十二、伯酰胺 …… 348
十三、*N*-取代酰胺 …… 348
十四、羧酸铵盐和氨基酚 …… 349
十五、氨基酸 …… 350
十六、腈 …… 351
十七、偶氮化合物 …… 351
十八、亚硝基化合物 …… 352
十九、硝基芳烃和醚 …… 352
二十、酰亚胺（包括环状脲衍生物） …… 352
二十一、酰卤 …… 353
二十二、卤代烃和芳侧链卤化物 …… 353
二十三、芳卤 …… 354
二十四、硫醇、硫醚、二硫化物和硫代羧酸 …… 355
二十五、磺酸 …… 355
二十六、磺酸酯 …… 356
二十七、硫酸酯 …… 357
二十八、卤素取代的硝基烃和醚 …… 357
二十九、硫脲和硫代酰胺 …… 357
三十、磺酰胺和 *N*-取代磺酰胺 …… 357
三十一、氨基磺酸 …… 358
参考文献 …… 358

第三篇 定 量 分 析

第八章 重量分析法 …… 359
第一节 重量分析中使用的一般沉淀剂 …… 359
第二节 元素和离子的重量分析方法 …… 361
第三节 重量分析沉淀的热稳定性及换算因数 …… 371
第四节 重量分析标准方法 …… 376
参考文献 …… 377
第九章 酸碱滴定法 …… 378
第一节 指示剂 …… 378
一、酸碱指示剂 …… 378
二、酸碱指示剂的离解常数 …… 393
三、混合指示剂 …… 394
第二节 酸碱滴定的 pH 突跃范围 …… 395
第三节 某些离子及化合物的酸碱滴定测定法 …… 396
参考文献 …… 397

第十章　沉淀滴定法 …… 398
第一节　沉淀滴定法终点的判断方法 …… 398
一、某些特殊指示剂 …… 398
二、吸附指示剂 …… 398
第二节　元素及离子的沉淀滴定测定法 …… 410
参考文献 …… 413
第十一章　氧化还原滴定法 …… 414
第一节　物质的预氧化和预还原 …… 414
一、物质的预氧化方法 …… 414
二、物质的预还原方法 …… 414
第二节　氧化还原指示剂 …… 415
一、$E_{ind} \geq 0.75V$ 的指示剂 …… 415
二、$E_{ind} < 0.75V$ 的指示剂 …… 421
三、氧化还原法中的特殊指示剂 …… 431
第三节　元素及离子的氧化还原测定 …… 433
参考文献 …… 444
第十二章　络合滴定法 …… 445
第一节　螯合滴定剂 …… 445
一、螯合滴定剂及其质子化常数 …… 445
二、螯合剂的副反应系数 …… 450
三、在不同 pH 值时 EDTA 各种离解形式的质量分数 …… 457
四、EDTA 在水中的溶解度 …… 457
第二节　络合滴定指示剂 …… 457
一、指示剂 …… 457
二、指示剂的酸效应系数 …… 497
三、指示剂变色点的 pM_{trans} 值 …… 498
第三节　EDTA 滴定法中常用的掩蔽剂 …… 502
一、常用的掩蔽剂 …… 502
二、常用的混合掩蔽剂 …… 510
三、阳离子常用掩蔽剂 …… 513
第四节　金属螯合物的形成常数 …… 514
一、螯合滴定剂与金属离子形成螯合物的形成常数 …… 514
二、EDTA 与金属离子在不同 pH 值的稳定常数 …… 539
三、金属指示剂的质子化常数 …… 539
第五节　元素及离子的络合滴定测定法 …… 554
一、EDTA 络合滴定法 …… 554
二、其他几种氨羧络合剂的络合滴定法 …… 563
三、其他络合滴定测定法 …… 565
四、络合滴定法的应用 …… 567
参考文献 …… 571
第十三章　非水滴定法 …… 574
第一节　非水滴定的溶剂及参比电极 …… 574
第二节　滴定剂 …… 579

一、酸滴定剂 …… 579
二、碱滴定剂 …… 579
三、氧化还原滴定剂 …… 580
第三节　非水滴定中的指示剂 …… 580
一、非水滴定中应用的酸碱指示剂 …… 580
二、非水滴定中的氧化还原指示剂 …… 586
第四节　非水滴定法的应用 …… 586
一、无机物的非水滴定法 …… 586
二、有机化合物的非水滴定法 …… 589
三、药物的非水滴定法 …… 596
参考文献 …… 607
第十四章　示波滴定法 …… 608
第一节　示波分析的分类 …… 608
第二节　示波沉淀滴定法 …… 609
一、示波沉淀滴定法常用沉淀剂 …… 610
二、示波沉淀滴定法的应用 …… 611
第三节　示波酸碱滴定法 …… 617
一、示波酸碱滴定指示剂 …… 617
二、示波酸碱滴定法的应用 …… 620
第四节　示波络合滴定法 …… 622
一、示波络合滴定法常用滴定剂 …… 622
二、示波络合滴定法的应用 …… 623
第五节　示波氧化还原滴定法 …… 627
一、示波氧化还原滴定法常用滴定剂 …… 627
二、示波氧化还原滴定法的应用 …… 628
参考文献 …… 631
第十五章　有机化合物定量分析 …… 632
第一节　试样的分解 …… 632
第二节　碳和氢的测定 …… 633
一、测定方法 …… 634
二、燃烧法常用的催化氧化剂 …… 635
三、除去干扰元素的吸收剂 …… 636
第三节　氧的测定 …… 638
第四节　氮的测定 …… 640
第五节　卤素的测定 …… 642
第六节　硫的测定 …… 645
第七节　磷和砷的测定 …… 647
第八节　汞、硅和硼的测定 …… 648
第九节　有机官能团定量分析 …… 650
一、有机官能团 …… 650
二、官能团的分析方法 …… 655
参考文献 …… 663
第十六章　气体分析 …… 664
第一节　气体和蒸气的物理化学常数 …… 664

一、某些气体和蒸气的密度、熔点和沸点 …… 664
二、气体的蒸气压 …… 666
三、气体的临界常数 …… 674
四、气体的膨胀系数 …… 676
第二节　气体分析中的基本计算 …… 676
一、气体浓度的表示方法及其换算 …… 676
二、气体分析中的计算 …… 677
三、气体容量分析中的计算 …… 685
第三节　分析气体的纯化 …… 686
一、气体分析中使用的封闭液及有关数据 …… 686
二、微尘及除尘法 …… 688
三、除湿 …… 688
四、抽引泵 …… 689
五、气体的纯化及某些吸收剂 …… 689
第四节　气体的检测方法 …… 692
一、气体检测试纸 …… 692
二、检气管 …… 692
三、气体容量法（奥氏分析） …… 697
四、气体分析器 …… 699
五、某些气体的分析方法 …… 701
六、空气中有害物质的检测方法 …… 703
参考文献 …… 706
索引 …… 707
本册符号表 …… 715

表 目 录

第一章 沉淀分离法 ······ 1

表 1-1 金属氢氧化物沉淀的 pH 值 ······ 2

表 1-2 从酸性溶液和碱性溶液中析出氢氧化物的 pH 顺序 ······ 2

表 1-3 镧系元素氢氧化物沉淀的 pH 值 ······ 2

表 1-4 用以产生氢氧化物沉淀的试剂 ······ 3

表 1-5 用氨水（在铵盐存在下）、氢氧化钠及氧化锌悬浊液沉淀金属离子 ······ 3

表 1-6 某些有机沉淀剂 ······ 4

表 1-7 8-羟基喹啉络合物沉淀的 pH 值 ······ 7

表 1-8 2-甲基-8-羟基喹啉络合物沉淀的 pH 值 ······ 7

表 1-9 8-巯基喹啉络合物的某些性质 ······ 7

表 1-10 铜铁试剂对金属离子的沉淀作用 ······ 8

表 1-11 *N*-苯甲酰-*N*-苯胺沉淀金属离子的最佳 pH 值 ······ 8

表 1-12 一些元素的二乙基二硫代氨基甲酸盐的沉淀条件 ······ 8

表 1-13 1-亚硝基-2-萘酚螯合物沉淀的 pH 范围 ······ 9

表 1-14 邻氨基苯甲酸沉淀金属离子的 pH 范围 ······ 9

表 1-15 某些均相沉淀类型 ······ 10

表 1-16 元素和离子的均相沉淀法 ······ 10

表 1-17 无机离子的沉淀分离法 ······ 14

表 1-18 常用的无机共沉淀剂 ······ 20

表 1-19 元素和离子的共沉淀分离法（用无机共沉淀剂） ······ 21

表 1-20 元素的共沉淀化合物及共沉淀剂的类型 ······ 24

表 1-21 成络阴离子的共沉淀（Ⅰ型） ······ 24

表 1-22 成络阳离子的共沉淀（Ⅱ型） ······ 25

表 1-23 络合剂阴离子和有机阳离子所成沉淀对螯合物的共沉淀（Ⅲ型） ······ 25

表 1-24 螯合物与惰性共沉淀剂的共沉淀（Ⅳ型） ······ 25

表 1-25 成胶态化合物的共沉淀（Ⅴ型） ······ 25

第二章 溶剂萃取分离法 ······ 26

表 2-1 分析化学中萃取体系的主要类型 ······ 31

表 2-2 主要萃取剂及其可萃取离子 ······ 32

表 2-3 螯合萃取剂的离解常数（K_{H_2A}、K_{HA}）、分配系数 $K_{D(HA)}$ 和溶解度 S ······ 44

表 2-4 某些金属螯合物的萃取常数和 $pH_{1/2}$ 值 ······ 50

表 2-5 稀土元素在某些体系中的分配比 D ······ 51

表 2-6 各种金属离子与一元二烷基磷酸（HX）的萃取常数 K_{ex} ······ 54

表 2-7 某些二价金属离子混合螯合物的萃取常数 K_{ex} ······ 55

表 2-8 某些有机化合物在异丁醇-水、乙醚-水体系中的萃取常数 K_{ex} ······ 55

表 2-9 某些羧酸的萃取常数 K_{ex} ······ 57

表 2-10 某些酚在环己烷-水体系中的萃取常数 K_{ex} ······ 57

表 2-11 苯及其单取代衍生物在己烷和水间的分配常数 K_D 及水中溶解度 S ······ 58

表 2-12　磷酸二丁酯的分配系数 K_D和二聚常数 $K_{dim有机}$ …… 58
表 2-13　不同溶剂-水体系中丙酸的分配系数 K_D 和二聚常数 $K_{dim有机}$ …… 58
表 2-14　不同溶剂-水体系中丁酸的萃取常数和生成常数 …… 58
表 2-15　水相中 $NaClO_4$ 对某些 β-二酮的离解常数、分配系数的影响 …… 58
表 2-16　溶剂互溶次序表 …… 60
表 2-17　某些有机溶剂与水的互溶溶解度（25℃） …… 60
表 2-18　中性有机磷酸酯与水的互溶溶解度 …… 61
表 2-19　萃取常用有机溶剂及其物理常数 …… 62
表 2-20　用乙酰丙酮（AA）萃取金属离子 …… 66
表 2-21　用苯甲酰丙酮（BZA）萃取金属离子 …… 68
表 2-22　用噻酚甲酰三氟丙酮（TTA）萃取金属离子 …… 69
表 2-23　用 β-异丙基草酚酮（IPT）萃取金属离子 …… 73
表 2-24　用 8-羟基喹啉（HR）萃取金属离子 …… 74
表 2-25　用 8-羟基喹啉衍生物萃取金属离子 …… 76
表 2-26　用 8-巯基喹啉及其衍生物萃取金属离子 …… 77
表 2-27　用铜铁试剂萃取金属离子 …… 77
表 2-28　用 N-苯甲酰-N-苯胲（BPHA）萃取金属离子 …… 79
表 2-29　BPHA 萃取成对元素的分离因子 …… 80
表 2-30　用 1-（2-吡啶偶氮）-2-萘酚（PAN）萃取金属离子 …… 81
表 2-31　用双硫腙萃取金属离子 …… 81
表 2-32　用二乙氨基二硫代甲酸盐（DDTC）萃取金属离子 …… 83
表 2-33　用二乙氨基二乙基二硫代氨基甲酸（DDDC）萃取金属离子 …… 84
表 2-34　用磷酸二丁酯（DBP）萃取金属离子 …… 85
表 2-35　用磷酸三丁酯（TBP）萃取金属离子 …… 85
表 2-36　用三正辛基氧膦（TOPO）萃取金属离子 …… 88
表 2-37　用磷酸二（2-乙基）己基酯（D_2EHPA）萃取金属离子 …… 89
表 2-38　50% D_2EHPA（1.5mol・L^{-1}）-甲苯对金属离子的萃取效果 …… 91
表 2-39　用有机含磷化合物萃取锕系元素 …… 91
表 2-40　用 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-5-吡唑酮（PMBP）萃取金属离子 …… 93
表 2-41　用 1-苯基-3-甲基-4-取代基-5-吡唑酮萃取金属离子 …… 96
表 2-42　用某些肟类化合物萃取金属离子 …… 96
表 2-43　烷基胺萃取剂的物理性质 …… 97
表 2-44　正脂肪族胺在某些有机溶剂中的溶解度（ρ/g・L^{-1}，20℃） …… 98
表 2-45　正烷基胺盐酸盐在各种溶剂中的溶解度（25℃） …… 98
表 2-46　三月桂胺盐在各种稀释剂中的离解常数（25℃） …… 98
表 2-47　胺的硝基盐的平衡常数 K_{11} …… 98
表 2-48　胺的盐酸盐的平衡常数 K_{11} …… 99
表 2-49　胺的氢溴酸盐和氢碘酸盐的平衡常数 K_{11} …… 99
表 2-50　胺的酸性硫酸盐的平衡常数 K_{21}和 K_{11} …… 100
表 2-51　可被胺类萃取并可在有机相显色的元素 …… 100
表 2-52　用高分子胺萃取的元素和离子 …… 101
表 2-53　氟化物的萃取 …… 106
表 2-54　氯化物的萃取 …… 107
表 2-55　盐酸浓度对萃取铁（Ⅲ）的影响 …… 107

表 2-56　用乙醚从水相萃取金属溴化物 …… 108
表 2-57　用甲基丙基酮从水相萃取微量元素的溴化物 …… 108
表 2-58　碘化物的萃取 …… 108
表 2-59　用乙醚从水相萃取硫氰酸盐 …… 109
表 2-60　用不同溶剂萃取硫氰酸盐 …… 109
表 2-61　硝酸盐的萃取 …… 109
表 2-62　以四苯胂酸盐形式萃取阴离子 …… 111
表 2-63　0.05mol·L^{-1}氯化四苯胂-氯仿对盐酸介质中各种金属离子的萃取 …… 111
表 2-64　用大有机阳离子（在氯仿中）萃取阴离子 …… 111
表 2-65　用大阴离子萃取金属离子 …… 112
表 2-66　用络阳离子与络阴离子缔合的间接测定法 …… 113
表 2-67　协同萃取体系的分类表 …… 114
表 2-68　Am-TTA-TBP 体系中各种溶剂的性质与协同萃取效果比较 …… 115
表 2-69　常见冠状化合类萃取剂 …… 115
表 2-70　冠状化合物的环空穴直径 …… 116
表 2-71　金属离子直径 …… 117
表 2-72　DB18C6 萃取金属离子的平衡常数 …… 117
表 2-73　各种冠醚萃取硝酸、硝酸铀酰和不同价态钚、镎的 K_{ex} …… 117
表 2-74　稀释剂对各种穴醚萃取 Na^+的影响 …… 117
表 2-75　元素和离子的溶剂萃取分离法 …… 118
表 2-76　主要组分的萃取分离与测定示例 …… 153
表 2-77　一组微量元素的萃取分离测定示例 …… 154
表 2-78　固相萃取剂的基本特性 …… 155
表 2-79　固相萃取填料的适用范围 …… 155
表 2-80　固相萃取预处理短柱的应用实例 …… 156
表 2-81　某些药物在 C_{18}萃取柱上的吸附率、洗脱率、水中溶解度和离解常数 …… 157
第三章　离子交换分离法 …… 159
表 3-1　离子交换树脂的交换容量与交联度和含水量的关系 …… 159
表 3-2　天然阳离子交换剂 …… 161
表 3-3　粘土矿物的离子交换物质 …… 162
表 3-4　合成的阳离子交换树脂 …… 162
表 3-5(a)　强碱聚苯乙烯加聚物交换树脂 …… 165
表 3-5(b)　中等和弱碱聚苯乙烯加聚物交换树脂 …… 167
表 3-5(c)　缩聚物交换树脂 …… 167
表 3-6　混合床离子交换树脂 …… 168
表 3-7(a)　国产常用离子交换树脂的主要性能(一) …… 169
表 3-7(b)　国产常用离子交换树脂的主要性能(二) …… 169
表 3-8　大网状树脂的某些性质 …… 173
表 3-9(a)　NH_4^+ 式聚苯乙烯磺酸交换树脂的溶胀性能 …… 173
表 3-9(b)　强酸型树脂在水中的溶胀性 …… 173
表 3-10　CMDP、XDC 和 MCDE 交联的聚合物孔径结构参数 …… 174
表 3-11　无机离子交换剂 …… 174
表 3-12　铬(Ⅲ)、锡(Ⅳ)和钛(Ⅳ)离子交换剂的比较 …… 174
表 3-13　Serva-纤维素离子交换剂 …… 174

表 3-14　葡聚糖(Sephadex)离子交换剂 …… 175
表 3-15　煤离子交换剂 …… 175
表 3-16(a)　国外离子交换膜性质 …… 175
表 3-16(b)　国产离子交换膜性质 …… 177
表 3-17　三种高效离子交换剂比较 …… 178
表 3-18　国内外某些高效离子交换剂产品 …… 179
表 3-19　某些离子在不同交联度树脂上的分配系数 …… 179
表 3-20　在不同浓度的硝酸溶液中某些金属离子在 AG50W-X8 阳离子交换树脂上的分配系数 …… 180
表 3-21　在硫酸中的阳离子分配系数 $K_D/ml \cdot g^{-1}$ …… 181
表 3-22　在盐酸 ($0.10mol \cdot L^{-1}$) -乙醇混合液中阳离子的分配系数 $K_D/ml \cdot g^{-1}$ …… 181
表 3-23　在盐酸 ($0.20mol \cdot L^{-1}$) -乙醇混合液中阳离子的分配系数 $K_D/ml \cdot g^{-1}$ …… 181
表 3-24　在盐酸 ($0.50mol \cdot L^{-1}$) -乙醇混合液中阳离子的分配系数 $K_D/ml \cdot g^{-1}$ …… 182
表 3-25　在盐酸 ($1.00mol \cdot L^{-1}$) -乙醇混合液中阳离子的分配系数 $K_D/ml \cdot g^{-1}$ …… 182
表 3-26　在盐酸 ($2.00mol \cdot L^{-1}$) -乙醇混合液中阳离子的分配系数 $K_D/ml \cdot g^{-1}$ …… 183
表 3-27　在盐酸 ($3.00mol \cdot L^{-1}$) -乙醇混合液中阳离子的分配系数 $K_D/ml \cdot g^{-1}$ …… 183
表 3-28　用 Dowex-50×4 在高氯酸介质中阳离子的分配系数 $K_D/ml \cdot g^{-1}$ …… 184
表 3-29　在盐酸溶液中金属络阴离子的分配系数 …… 184
表 3-30　在硫酸溶液中某些络阴离子的分配系数 $K_D/ml \cdot g^{-1}$ …… 185
表 3-31　在草酸溶液中的络阴离子的分配系数 $K_D/ml \cdot g^{-1}$ …… 185
表 3-32　在草酸 ($0.05mol \cdot L^{-1}$) -盐酸混合液中络阴离子的分配系数 $K_D/ml \cdot g^{-1}$ …… 185
表 3-33　在草酸 ($0.25mol \cdot L^{-1}$) -盐酸混合液中络阴离子的分配系数 $K_D/ml \cdot g^{-1}$ …… 186
表 3-34　在草酸 ($0.05mol \cdot L^{-1}$) -硝酸混合液中络阴离子的分配系数 $K_D/ml \cdot g^{-1}$ …… 186
表 3-35　在草酸 ($0.25mol \cdot L^{-1}$) -硝酸混合液中络阴离子的分配系数 $K_D/ml \cdot g^{-1}$ …… 187
表 3-36　在硝酸溶液中某些元素在阴离子交换树脂上的分配系数 $K_D/ml \cdot g^{-1}$ …… 187
表 3-37　各种合成无机离子交换剂的离子选择序 …… 188
表 3-38　金属离子在氢氧化铬、砷酸铬、锑酸铬、钼酸铬和钨酸铬交换剂上的分配系数 …… 191
表 3-39　金属离子在热处理过的含水 ThO_2 和 TiO_2 上的分配系数 $K_D/ml \cdot g^{-1}$ …… 192
表 3-40　$0.1mol \cdot L^{-1}NH_4NO_3$ 溶液中痕量阳离子在 12-磷钼酸铵上的分配系数 …… 192
表 3-41　锑酸交换剂上金属离子的分配系数 $K_D/ml \cdot g^{-1}$和分离因数 K, 及其与其他交换剂的比较 …… 192
表 3-42　不同洗脱剂对碱土金属在 AG50W-X8 树脂上的分离因数 …… 193
表 3-43　盐酸 ($3.0mol \cdot L^{-1}$) -乙醇中相邻碱土金属离子的分离因数 K_s …… 194
表 3-44　用阳离子交换法分离超钚元素的最佳分离因数 K_s …… 194
表 3-45　用柠檬酸钠洗脱某些氨基酸的洗脱序 …… 194
表 3-46　各类离子交换树脂转化成所需离子型式的再生剂 …… 195
表 3-47　元素和离子的离子交换分离法 …… 196
表 3-48　烃、醇、酚、羰基化合物及碳水化合物的离子交换分离法 …… 212
表 3-49　有机酸的离子交换分离法 …… 213
表 3-50　胺的离子交换分离法 …… 214
表 3-51　氨基酸、核酸及有关化合物的离子交换分离法 …… 215
表 3-52　生物胺及药物的离子交换分离法 …… 216
第四章　蒸馏、气化、升华和其他分离法 …… 218
表 4-1　可挥发性元素在周期表中的位置 …… 218
表 4-2　适于气态分离的元素与化合物 …… 218

表 4-3　无机物的蒸馏分离法 …… 220
表 4-4　有机化合物的二元混合物的蒸馏特性 …… 222
表 4-5　有机化合物二元恒沸混合物 …… 224
表 4-6　二元共沸混合物 …… 228
表 4-7　用不同试剂蒸馏时各元素（20～100mg）近似挥发的质量分数 …… 229
表 4-8　Se、Os 和 Ru 在不同磷酸体系中蒸馏的回收率 …… 230
表 4-9　二元混合物的蒸气压比 …… 231
表 4-10　沸点差与所需理论板值 …… 233
表 4-11　部分氢化物的性质 …… 234
表 4-12　氢化物的生成条件 …… 234
表 4-13　氢化物分离法的应用 …… 234
表 4-14　可利用升华法分离（提纯）的物质 …… 236
表 4-15　气压对升华温度的影响（示例） …… 236
表 4-16　用载体输送分离的各种离子 …… 237
表 4-17　离子浮选法的部分应用 …… 238
表 4-18　适于作浮选的金属氢氧化物 …… 238
表 4-19　其他沉淀浮选法 …… 238
表 4-20　吸附胶体浮选法示例 …… 239
表 4-21　溶剂浮选分光光度法示例 …… 239
表 4-22　在（25～950）℃之间能形成挥发性单质或化合物的元素 …… 239
表 4-23　一些金属氯化物的沸点 …… 240
表 4-24　一些放射性元素在石英管壁上的特征沉积温度 …… 240
表 4-25　主要分离方法的选择 …… 241
第五章　分离富集中表面活性剂的应用 …… 242
表 5-1　表面活性剂的分类 …… 242
表 5-2　分析化学中常用的表面活性剂类型 …… 243
表 5-3　浊度法测 *HLB* 值对照表 …… 244
表 5-4　*HLB* 范围及其应用 …… 244
表 5-5　部分表面活性剂的 *HLB* 值 …… 244
表 5-6　非离子表面活性剂的碳氢链长对其 C_{mc} 的影响 …… 245
表 5-7　不饱和度与极性取代基对 C_{mc} 的影响 …… 245
表 5-8　一些表面活性剂水溶液的 C_{mc} …… 246
表 5-9　一些表面活性剂在非水溶液中的 C_{mc} …… 248
表 5-10　一些表面活性剂在水溶液中的聚集数 …… 249
表 5-11　一些表面活性剂在有机溶剂中的聚集数 …… 251
表 5-12　分析化学中常用的表面活性剂有机溶液体系 …… 252
表 5-13　应用于金属离子分离的萃取剂 …… 255
表 5-14　溶剂萃取中表面活性剂的应用实例 …… 255
表 5-15　有机溶剂中表面活性剂萃取体系的应用实例 …… 257
表 5-16　常用非离子表面活性剂的 C_{mc} 和浊点 …… 259
表 5-17　浊点析相法应用示例 …… 260
第六章　无机定性分析 …… 262
表 6-1　各族离子与常用酸碱的反应（包括水） …… 262
表 6-2　某些无机试剂（除酸、碱外）与离子的反应 …… 265

表 6-3　灼烧试验 …… 268
表 6-4　焰色试验 …… 268
表 6-5　各种溶剂的作用 …… 269
表 6-6　氧化性物质试验 …… 269
表 6-7　还原性物质试验 …… 270
表 6-8　金属离子的化学鉴定法 …… 271
表 6-9　阴离子的化学鉴定法 …… 294
第七章　有机定性分析 …… 304
表 7-1　鉴定有机化合物的系统步骤 …… 304
表 7-2　有机化合物的颜色 …… 305
表 7-3　若干有机化合物气味的分类 …… 305
表 7-4　某些有机化合物灼烧时的特征 …… 306
表 7-5　挥发物的试验 …… 306
表 7-6　灼烧后余留残渣的观察 …… 307
表 7-7　灼烧残渣在水和乙酸中的溶解情况 …… 307
表 7-8　高锰酸钾试验与溴-四氯化碳试验结果比较 …… 308
表 7-9　不同溶剂中三氯化铁与某些有机化合物的反应 …… 308
表 7-10　有机化合物与三氯化铁溶液的反应 …… 308
表 7-11　有碘仿反应的化合物 …… 314
表 7-12　鉴定有机物中元素的试样分解法 …… 314
表 7-13　有机化合物中元素的化学鉴定法 …… 315
表 7-14　含碳和氢试样的初步试验 …… 316
表 7-15　含碳、氢和氮试样的初步试验 …… 318
表 7-16　含碳、氢和硫试样的初步试验 …… 319
表 7-17　含碳、氢和卤素试样的初步试验 …… 319
表 7-18　含碳、氢、氮和硫试样的初步试验 …… 320
表 7-19　含碳、氢、硫和卤素试样的初步试验 …… 320
表 7-20　灼烧后残留金属残渣的初步试验 …… 320
表 7-21　不饱和官能团的化学检验法 …… 321
表 7-22　烃的初步鉴别 …… 321
表 7-23　含氧官能团的化学检验法 …… 321
表 7-24　烃的含氧衍生物的初步鉴别 …… 322
表 7-25　醛和酮的颜色反应和沉淀反应 …… 322
表 7-26　含氮官能团的化学检验法 …… 323
表 7-27　检验胺类的反应 …… 323
表 7-28　含硫官能团的化学检验法 …… 324
表 7-29　多官能团及其他官能团的化学检验法 …… 324
表 7-30　测定卤素原子与其他原子间键的本质的反应 …… 325
表 7-31　各种不同类型有机化合物的适宜衍生物 …… 326
表 7-32　醛、酮及醌衍生物的制备 …… 327
表 7-33　芳香醛及其衍生物的熔、沸点/℃ …… 327
表 7-34　脂肪醛及其衍生物的熔、沸点/℃ …… 328
表 7-35　脂肪酮及其衍生物的熔、沸点/℃ …… 329
表 7-36　芳香酮及其衍生物的熔、沸点/℃ …… 330

表 7-37　酮及其衍生物的熔点/℃ …… 330
表 7-38　不同类型的酯及内酯的水解过程 …… 331
表 7-39　芳香酸酯和内酯的熔、沸点 …… 331
表 7-40　脂肪酸酯和内酯的熔、沸点 …… 332
表 7-41　碳水化合物及其衍生物的某些物理常数 …… 333
表 7-42　碳水化合物衍生物的制备 …… 333
表 7-43　醇衍生物的制备 …… 334
表 7-44　脂肪醇及其衍生物的熔、沸点/℃ …… 334
表 7-45　芳香醇及其衍生物的熔、沸点/℃ …… 335
表 7-46　醚和烃衍生物的制备 …… 336
表 7-47　芳香醚及其衍生物的熔、沸点/℃ …… 337
表 7-48　芳香烃及其衍生物的熔、沸点/℃ …… 337
表 7-49　脂肪醚的沸点/℃ …… 338
表 7-50　烷烃和环烷烃的熔、沸点/℃ …… 338
表 7-51　烯烃和环烯烃的熔、沸点/℃ …… 338
表 7-52　炔烃的沸点/℃ …… 339
表 7-53　羧酸衍生物的制备 …… 339
表 7-54　芳香族羧酸及其衍生物的熔点/℃ …… 339
表 7-55　脂肪族羧酸及其衍生物的熔、沸点/℃ …… 340
表 7-56　酸酐衍生物的制备 …… 341
表 7-57　羧酸酐的熔、沸点/℃ …… 342
表 7-58　酚和烯醇衍生物的制备 …… 342
表 7-59　酚及其衍生物的熔、沸点/℃ …… 342
表 7-60　芳香族烯醇及其衍生物的熔、沸点/℃ …… 343
表 7-61　脂肪族烯醇及其衍生物的熔、沸点/℃ …… 344
表 7-62　胺衍生物的制备 …… 344
表 7-63　脂肪族伯胺及其衍生物的熔、沸点/℃ …… 344
表 7-64　脂肪族仲胺及其衍生物的熔、沸点/℃ …… 345
表 7-65　脂肪族叔胺及其衍生物的熔、沸点/℃ …… 345
表 7-66　芳香族侧链伯胺及其衍生物的熔、沸点/℃ …… 345
表 7-67　芳香族伯胺（包括硝基胺、卤代胺）和二元胺及其衍生物的熔、沸点/℃ …… 345
表 7-68　芳香族仲胺及其衍生物的熔、沸点/℃ …… 346
表 7-69　芳香族叔胺及其衍生物的熔、沸点/℃ …… 347
表 7-70　肼和氨基脲及其衍生物的熔、沸点/℃ …… 347
表 7-71　亚胺、席夫碱和醛-氨的熔点/℃ …… 348
表 7-72　伯酰胺衍生物的制备 …… 348
表 7-73　脂肪族伯酰胺及其衍生物的熔点/℃ …… 348
表 7-74　芳香族伯酰胺及其衍生物的熔点/℃ …… 348
表 7-75　*N*-取代酰胺的熔、沸点/℃ …… 349
表 7-76　氨基酚及其衍生物的熔、沸点/℃ …… 349
表 7-77　氨基酸衍生物的制备 …… 350
表 7-78　氨基酸及其衍生物的分解点/℃ …… 350
表 7-79　腈的熔、沸点/℃ …… 351
表 7-80　偶氮化合物的熔点/℃ …… 351

表 7-81　亚硝基化合物的熔点/℃ …… 352
表 7-82　硝基芳烃和醚衍生物的制备 …… 352
表 7-83　硝基芳烃和醚的熔、沸点/℃ …… 352
表 7-84　酰亚胺（包括环状脲）衍生物的熔点/℃ …… 353
表 7-85　酰卤衍生物的制备 …… 353
表 7-86　酰卤的熔、沸点/℃ …… 353
表 7-87　卤代烃和芳侧链卤化物衍生物的制备 …… 353
表 7-88　卤代烃和芳侧链卤化物及其衍生物的熔、沸点/℃ …… 354
表 7-89　芳卤衍生物的制备 …… 354
表 7-90　芳卤及其衍生物的熔、沸点/℃ …… 355
表 7-91　硫醇衍生物的制备 …… 355
表 7-92　硫醇、硫醚、二硫化物和硫代羧酸及其衍生物的熔、沸点/℃ …… 355
表 7-93　磺酸衍生物的制备 …… 356
表 7-94　磺酸衍生物的熔、沸点/℃ …… 356
表 7-95　磺酸酯的熔、沸点/℃ …… 357
表 7-96　硫酸酯的沸点/℃ …… 357
表 7-97　硫代酰胺和硫脲的熔点/℃ …… 357
第八章　重量分析法 …… 359
表 8-1　重量分析中使用的一般沉淀剂 …… 359
表 8-2　重量分析方法 …… 361
表 8-3　重量分析沉淀的热稳定性及换算因数 …… 371
表 8-4　中国国家标准采用的重量分析方法 …… 376
第九章　酸碱滴定法 …… 378
表 9-1　酸碱指示剂（以变色的 pH 值范围为序） …… 378
表 9-2　单色指示剂的 pK_a …… 393
表 9-3　双色指示剂的 pK_a …… 393
表 9-4　混合酸碱指示剂 …… 394
表 9-5　酸碱滴定的 pH 突跃范围 …… 395
表 9-6　弱酸盐、弱碱盐滴定的 pH 突跃范围 …… 396
表 9-7　某些离子及化合物的酸碱滴定测定法 …… 396
第十章　沉淀滴定法 …… 398
表 10-1　沉淀滴定法中应用的某些特殊指示剂 …… 398
表 10-2　沉淀滴定法中常用的吸附指示剂 …… 398
表 10-3　元素及离子的沉淀滴定法 …… 410
第十一章　氧化还原滴定法 …… 414
表 11-1　物质的预氧化 …… 414
表 11-2　物质的预还原 …… 414
表 11-3　$E_{ind} \geq 0.75V$ 的指示剂 …… 415
表 11-4　$E_{ind} < 0.75V$ 的指示剂 …… 422
表 11-5　氧化还原法中的特殊指示剂 …… 431
表 11-6　溴量法和溴酸盐法的特殊指示剂 …… 433
表 11-7　元素及离子的氧化还原测定法 …… 434
第十二章　络合滴定法 …… 445

表 12-1　螯合滴定剂及其质子化常数 …… 445
表 12-2　不同 pH 值 EDTA 的酸效应系数 …… 451
表 12-3　金属离子和配位体的副反应系数 $\lg\alpha_{M(L)}$值 …… 452
表 12-4　在不同 pH 值时 EDTA 各种离解形式的质量分数 …… 457
表 12-5　各种温度下 EDTA 在水中的溶解度 …… 457
表 12-6　络合滴定指示剂 …… 457
表 12-7　金属指示剂在不同 pH 值时的酸效应系数 [$\lg\alpha_{In(H)}$] …… 497
表 12-8　指示剂变色点的 pM_{trans}值 …… 498
表 12-9　EDTA 滴定中常用的掩蔽剂 …… 502
表 12-10　EDTA 滴定中常用的混合掩蔽剂 …… 510
表 12-11　阳离子常用掩蔽剂 …… 513
表 12-12　螯合滴定剂与金属离子形成螯合物的形成常数 …… 515
表 12-13　金属离子-EDTA 络合物的条件稳定常数的对数（$\lg K$） …… 539
表 12-14　金属指示剂与质子（H^+）和金属离子形成络合物的稳定常数 …… 539
表 12-15　阳离子的络合滴定测定法 …… 555
表 12-16　阴离子的 EDTA 间接测定 …… 562
表 12-17　其他氨羧络合剂的络合滴定法 …… 563
表 12-18　其他络合滴定测定法 …… 566
表 12-19　络合滴定法的应用 …… 567
第十三章　非水滴定法 …… 574
表 13-1　非水滴定的溶剂特性 …… 574
表 13-2　用于非水滴定的参比电极 …… 579
表 13-3　非水滴定中酸滴定剂 …… 579
表 13-4　非水滴定中碱滴定剂 …… 579
表 13-5　非水滴定中氧化还原滴定剂 …… 580
表 13-6　非水滴定中应用的酸碱指示剂 …… 581
表 13-7　非水滴定中常用混合指示剂 …… 584
表 13-8　非水滴定中应用的氧化还原指示剂 …… 586
表 13-9　无机物的非水滴定法 …… 586
表 13-10　有机化合物的非水滴定方法 …… 589
表 13-11　药物的非水滴定法 …… 596
第十四章　示波滴定法 …… 608
表 14-1　示波计时电位滴定法 …… 608
表 14-2　示波电位滴定法 …… 609
表 14-3　示波沉淀滴定常用沉淀剂 …… 610
表 14-4　示波沉淀滴定法测定某些物质的方法与条件 …… 611
表 14-5　示波酸碱滴定指示剂 …… 617
表 14-6　示波酸碱滴定法测定某些物质的方法与条件 …… 620
表 14-7　示波络合滴定法常用滴定剂 …… 622
表 14-8　示波络合滴定法测定某些物质的方法与条件 …… 623
表 14-9　示波氧化还原滴定法常用滴定剂及典型示波图形 …… 627
表 14-10　示波氧化还原滴定法测定某些物质的方法与条件 …… 628
第十五章　有机化合物定量分析 …… 632
表 15-1　干法分解有机物试样 …… 632

表 15-2　湿法分解有机物试样 …… 633
表 15-3　有机化合物中碳和氢的测定法 …… 634
表 15-4　燃烧法测定碳和氢常用的催化氧化剂 …… 635
表 15-5　除去干扰元素的某些吸收剂 …… 636
表 15-6　测定有机物中氧的化学方法 …… 639
表 15-7　直接法测氧时消除硫干扰的方法 …… 640
表 15-8　测定有机化合物中氮的化学法 …… 640
表 15-9　测定有机化合物中卤素的化学法 …… 642
表 15-10　用氧瓶燃烧法测定有机化合物中的卤素 …… 643
表 15-11　测定有机化合物中氟的方法 …… 644
表 15-12　测定有机化合物中硫的化学方法 …… 646
表 15-13　测定有机化合物中磷的化学方法 …… 648
表 15-14　测定有机化合物中砷的化学方法 …… 648
表 15-15　测定有机化合物中汞的化学方法 …… 649
表 15-16　测定有机化合物中硅的化学方法 …… 649
表 15-17　测定有机化合物中硼的化学方法 …… 650
表 15-18　常见官能团及测定方法 …… 650
表 15-19　可直接滴定的酸性官能团 …… 655
表 15-20　可直接滴定的碱性官能团 …… 656
表 15-21　酸碱滴定法间接测定的官能团 …… 656
表 15-22　滴定酸性官能团用的指示剂 …… 657
表 15-23　用于非水滴定弱碱的指示剂 …… 657
表 15-24　电位滴定酸性官能团用的电极 …… 657
表 15-25　用亚钛盐还原滴定的官能团 …… 657
表 15-26　可用 $LiAlH_4$ 测定的官能团 …… 658
表 15-27　氧化还原法测定的官能团 …… 659
表 15-28　滴定测水法测定有机官能团 …… 659
表 15-29　沉淀反应法测定有机官能团 …… 660
表 15-30　气量法测定的官能团 …… 660
表 15-31　分光光度法测定的官能团 …… 661
表 15-32　某些官能团分析的专属方法 …… 662
表 15-33　原子吸收分光光度法测定的官能团 …… 662
第十六章　气体分析 …… 664
表 16-1　某些气体和溶剂的密度、熔点和沸点 …… 664
表 16-2　无机化合物蒸气压（101.32kPa 以下） …… 666
表 16-3　无机化合物蒸气压（101.32kPa 以上） …… 667
表 16-4　有机化合物蒸气压（101.32kPa 以下） …… 668
表 16-5　有机化合物蒸气压（101.32kPa 以上） …… 673
表 16-6　无机化合物气体的临界常数 …… 674
表 16-7　有机化合物气体的临界常数 …… 674
表 16-8　气体定容体膨胀系数 a_p（0～100℃） …… 676
表 16-9　气体定压体膨胀系数 a_v（0～100℃） …… 676
表 16-10　气体浓度换算关系式 …… 677
表 16-11　压力单位换算表 …… 678

表 16-12　毫米汞柱（mmHg）对千帕（kPa）的换算 …… 678
表 16-13　不同温度和压力下气体体积换算到标准状况下体积的换算系数 F 值 …… 680
表 16-14　不同温度时水面上空气中饱和水蒸气的压力（p）及含量（ρ） …… 685
表 16-15　分析气体对被测物质的换算系数 f 值 …… 686
表 16-16　气体分析中使用的封闭液 …… 686
表 16-17　饱和硫酸钠溶液的水蒸气压（p_{H_2O}） …… 687
表 16-18　饱和食盐水的水蒸气压（p_{H_2O}） …… 687
表 16-19　某些气体在水和酸化的硫酸钠溶液中的溶解度 …… 687
表 16-20　某些气体在氯化钠浓溶液中的溶解度 …… 687
表 16-21　微尘的种类及粒径 …… 688
表 16-22　除尘方法及适用的粒径范围 …… 688
表 16-23　除湿装置 …… 688
表 16-24　抽引用泵的种类及压力范围 …… 689
表 16-25　用于吸收气体的液态吸收剂 …… 689
表 16-26　用于吸收气体的固态吸收剂 …… 690
表 16-27　常压下气体的干燥和纯化 …… 690
表 16-28　加热加压下气体的纯化 …… 690
表 16-29　混合气体的选择性干燥和纯化 …… 691
表 16-30　气体检测试纸 …… 692
表 16-31　国产检气管 …… 693
表 16-32　国外某些检气管 …… 693
表 16-33　检气管应用的变色反应 …… 694
表 16-34　气体容量法 …… 697
表 16-35　爆炸混合物的组成 …… 699
表 16-36　燃烧混合物的组成 …… 699
表 16-37　气体分析器 …… 699
表 16-38　某些气体的分析方法 …… 701
表 16-39　空气中有害物质的检测方法 …… 703

第一篇　分离与富集

干扰组分的分离、微量和痕量组分的富集及其与主成分的分离往往是分析化学工作中的重要环节之一。其主要方法有：

（1）沉淀分离法。

（2）溶剂萃取（或称液-液萃取）分离法。

（3）离子交换分离法。

（4）蒸馏、挥发和升华法。

（5）色谱分离法。

本篇主要介绍前四种方法，色谱分离法归入色谱分册中介绍。

第一章　沉淀分离法

以沉淀反应为基础的分离方法称为沉淀分离法，包括常规沉淀分离法、均相沉淀分离法、共沉淀分离法等。沉淀和均相沉淀法主要用于常量组分的分离，共沉淀法主要用于微量组分的分离和富集。

在本章中，沉淀分离法按沉淀剂分类列表，无机共沉淀分离法按共沉淀元素分类列表。有机共沉淀分离法按反应机理分类列表。

第一节　沉淀分离法

沉淀分离法是利用被测组分和干扰组分与某种试剂（沉淀剂）反应的产物溶解度不同而进行分离的方法。通常选择合适的沉淀剂使干扰组分或被测组分沉淀析出，或者控制介质在特定 pH 值下用某些沉淀剂进行分步沉淀。沉淀反应的选定必须考虑欲测组分和干扰组分的相对含量及沉淀剂本身对以后测定的影响等因素。

为提高沉淀分离的选择性，可使用合适的掩蔽剂。

沉淀剂可分为无机沉淀剂和有机沉淀剂两大类。用无机沉淀剂进行沉淀分离的方法较为经典，选择性和分离效果等指标一般不如有机沉淀剂，正逐步被有机沉淀剂取代。

一、无机沉淀剂

经常采用的方法有氢氧化物沉淀法、硫化物沉淀法、氯化物沉淀法、磷酸盐沉淀法、硫酸盐沉淀法和氟化物沉淀法等。其中硫酸盐沉淀法主要用于碱土金属（Ca^{2+}、Sr^{2+}、Ba^{2+}、Ra^{2+}、Pb^{2+}）与其他金属离子的分离；氟化物沉淀法主要用于 Ca^{2+}、Sr^{2+}、Mg^{2+}、Th^{4+}、稀土元素与其他金属离子的分离；磷酸盐沉淀法可沉淀的离子较多，尤适于在强酸性介质中沉淀 Zr（Ⅳ）和 Hf（Ⅳ）。

氢氧化物沉淀法适用范围最广。表 1-1 至表 1-3 列出了有关氢氧化物沉淀的 pH 值。在实际工作中还需考虑被沉淀离子的浓度，共存的其他离子（特别是阴离子），溶液温度以及影响沉淀的其他因素（见表 1-4）。

常用的控制pH值的方法有氨水法、氢氧化钠法、氧化锌法等（见表1-5），也常用均相沉淀法进行氢氧化物沉淀，见本节“三”。

表 1-1 金属氢氧化物沉淀的 pH 值

氢氧化物	开始沉淀 离子初始浓度 1 mol·L⁻¹	开始沉淀 离子初始浓度 0.01 mol·L⁻¹	沉淀完全（残留离子浓度<10⁻⁵ mol·L⁻¹）	沉淀开始溶解	沉淀溶解完全	氢氧化物	开始沉淀 离子初始浓度 1 mol·L⁻¹	开始沉淀 离子初始浓度 0.01 mol·L⁻¹	沉淀完全（残留离子浓度<10⁻⁵ mol·L⁻¹）	沉淀开始溶解	沉淀溶解完全
Ag_2O	6.2	8.2	11.2	12.7	—	$Mg(OH)_2$	9.4	10.4	12.4	—	—
$Al(OH)_3$	3.3	4.0	5.2	7.8	10.8	$Mn(OH)_2$	7.8	8.8	10.4	14	
$Be(OH)_2$	5.2	6.2	8.8	—	—	$Ni(OH)_2$	6.7	7.7	9.5	—	—
$Cd(OH)_2$	7.2	8.2	9.7	—	—	$Pb(OH)_2$	—	7.2	8.7	10	13
$Ce(OH)_4$	—	0.8	1.2	—	—	稀土氢氧化物	—	6.8~8.5	≈9.5	—	—
$Co(OH)_2$	6.6	7.6	9.2	14.1	—	$Sn(OH)_2$	0.9	2.1	4.7	10	13.5
$Cr(OH)_3$	4.0	4.9	6.8	12	15	$Sn(OH)_4$	0	0.5	1	13	15
$Fe(OH)_2$	6.5	7.5	9.7	13.5	—	$Th(OH)_4$	—	0.5	—	—	—
$Fe(OH)_3$	1.5	2.3	4.1	14	—	$TiO(OH)_2$	0	0.5	2.0	—	—
HgO	1.3	2.4	5.0	11.5	—	$Tl(OH)_3$	—	≈0.6	≈1.6	—	—
H_2MoO_4	—	—	—	≈8	≈9	$Zn(OH)_2$	5.4	6.4	8.0	10.5	12~13
H_2WO_4	—	3.6	5.1	—	—	$ZrO(OH)_2$	1.3	2.25	3.75	—	—
H_2UO_4	—	≈0	≈0	—	≈8						

表 1-2 从酸性溶液和碱性溶液中析出氢氧化物的 pH 顺序

	开始沉淀的 pH	沉淀离子[①]
从酸性溶液提高pH析出沉淀	≈0	Sb^{3+}、Sb^{5+}、Sn^{4+}、MoO_4^{2-}、WO_4^{2-}、Ge^{4+}、Ti^{4+}
	≈1	Nb^{5+}、Ta^{5+}(0.6)、Ce^{4+}(1.2)、Tl^{3+}
	≈2	Os^{4+}、Zr^{4+}、Hf^{4+}、Sn^{2+}、Fe^{3+}(2.3)、Hg^{2+}、Bi^{3+}（在氯化钠存在下）
	≈3	Hg_2^{2+}、Ca^{3+}、In^{3+}、Th^{4+}(3.5)
	≈4	Al^{3+}、U^{4+}、Ir^{6+}、Ti^{3+}
	≈5	Cr^{3+}、Mn^{4+}、Bi^{3+}、UO_2^{2+}
	≈6	Cu^{2+}(5.5)、Be^{2+}、Sc^{3+}(5.9)、Zn^{2+}、Ru^{3+}、Rh^{3+}、Pd^{2+}（成氯络合物，此时 Pt^{2+} 成 $PtCl_4^{2-}$ 不沉淀）
	≈7	Y^{3+}(6.8)、Sm^{3+}、Fe^{2+}、Ni^{2+}、Co^{2+}、Ce^{3+}(7.4)、Pb^{2+}(7.8)
	≈8	Ag^{+}(8.0)、Cd^{2+}、La^{3+}
	≈9	Mn^{2+}(8.7)
	≈10	Mg^{2+}
	>12	Ca^{2+}(12)、Sr^{2+}(14)、Ba^{2+}（14，当 Ba^{2+} 浓度大时）
	>12	NbO_3^-、TaO_3^-(12~6)、Pb^{2+}(13.0)
从碱性溶液析出沉淀	≈12	Zn^{2+}、Be^{2+}(12.0)
	≈11	Al^{3+}、Sb^{2+}(12.0)
	≈10	Ga^{3+}(9.7)
	≈9	MoO_4^{2-}、WO_4^{2-}(9)

① 被沉淀离子的初始浓度为(0.01~1)mol·L⁻¹。

表 1-3 镧系元素氢氧化物沉淀的 pH 值

被沉淀的离子	开始沉淀的 pH 值	被沉淀的离子	开始沉淀的 pH 值	被沉淀的离子	开始沉淀的 pH 值
Lu^{3+}	6.1	Gd^{3+}	6.8	Pr^{3+}	7.4
Yb^{3+}	6.3	Eu^{3+}	6.8	Ce^{3+}	7.6
Tu^{3+}	6.4	Sm^{3+}	6.8	La^{3+}	7.8
Er^{3+}	6.8	Nd^{3+}	7.3		

表 1-4 用以产生氢氧化物沉淀的试剂

试剂	沉淀条件	可达到的pH
NH_3+NH_4Cl①	将溶液(盐酸酸性)加热,加氨水至甲基橙或甲基红变色	7～9②
$CH_3COOH+CH_3COONa$	在弱酸性试液中加 CH_3COONa,加热至70℃	4～6②
$NaHCO_3$	在弱酸性试液中加 $NaHCO_3$ 至溴酚蓝变色,煮沸	4
吡啶③	在中性试液中加 NH_4Cl,加热至沸,加吡啶至甲基红变色,再加过量吡啶,加热	5～6.5
六亚甲基四胺	将试液(pH=2～4)加热至30℃,加 NH_4Cl,加过量六亚甲基四胺	5～5.8
苯肼	将试液加热,加苯肼	≈5
苯甲酸铵	将试液中和至以甲基橙变黄,加 CH_3COOH、苯甲酸铵,加热并煮沸	≈6
$BaCO_3$	在试液中加新配制的 $BaCO_3$ 悬浮液,在冷却下或加热下搅拌	7.3
$CdCO_3$	同 $BaCO_3$ 沉淀法	6.5
$CaCO_3$	同 $BaCO_3$ 沉淀法	7.5
$PbCO_3$	同 $BaCO_3$ 沉淀法	6.2
ZnO	试液与 ZnO 的悬浮液一起搅拌	5.5
MgO	试液与 MgO 的悬浮液一起搅拌	10.5
HgO	试液与 HgO 的悬浮液一起搅拌	7.4
$Na_2S_2O_3$④	在弱酸性试液中加 $Na_2S_2O_3$,加热	≈6
$KBrO_3+HBr$	试液中加($KBrO_3+HBr$),煮沸除去溴	2.7
$KBrO_3+HCl$	同($KBrO_3+HBr$)沉淀法,但以 HCl 代 HBr	1.3

① 能生成氨合络离子的金属离子,不能用此混合试剂使之析出氢氧化物沉淀(参见表1-5)。
② pH随试剂的浓度而变。
③ 某些金属离子能与吡啶形成络合物,故不能在此pH条件下使之析出氢氧化物沉淀,如 Cu^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}等。
④ 用 $Na_2S_2O_3$ 时,原始液的酸度须极微弱,若酸度过大,将分解而析出S;$Na_2S_2O_3$ 与 Ag^+、AsO_3^{3-}、AsO_4^{3-}、Bi^{3+}、Cu^{2+}(Cu_2S)、Hg^{2+}、Pb^{2+}、Sb^{3+}($SbOS_2$)、Sn^{2+}等反应产生硫化物(Ag^+和 Pb^{2+}先生成硫代硫酸盐沉淀,然后转化成硫化物沉淀);在有过量 $Na_2S_2O_3$ 存在时,某些金属离子能与之成络离子,故不能析出沉淀,或析出的沉淀重新溶解,例如 Ag^+、Cu^{2+}、Fe^{3+}等;$Na_2S_2O_3$ 还能还原某些离子,如 CrO_4^{2-}、Cu^{2+}、Fe^{3+}等。

表 1-5 用氨水(在铵盐存在下)、氢氧化钠及氧化锌悬浊液沉淀金属离子

试剂	可定量沉淀的离子	沉淀不完全的离子	留在溶液中的离子
氨水(在铵盐存在下)①	Al^{3+}、Be^{2+}、Bi^{3+}、Ce^{4+}、Cr^{3+}、Fe^{3+}、Ga^{3+}、Hf^{4+}、Hg^{2+}、In^{3+}、Mn^{4+}、Nb^{5+}、Sb^{3+}、Sn^{4+}、Ta^{5+}、Th^{4+}、Ti^{4+}、Tl^{3+}、UO_2^{2+}、V^{4+}、Zr^{4+}、稀土元素离子	Mn^{2+}(加 Br_2 或 H_2O_2 使氧化后可析出沉淀),Pb^{2+}(有 Fe^{3+}、Al^{3+}时可共沉淀析出)、Fe^{2+}(氧化后可沉淀析出)	$[Ag(NH_3)_2]^+$、$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$、$[Co(NH_3)_6]^{2+}$(土黄色)、$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$(深蓝色)、$[Ni(NH_3)_4]^{2+}$(蓝色)、$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$
氢氧化钠(过量)②	Ag^+、Au^+、Bi^{3+}、Cd^{2+}、Co^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{3+}、Hf^{4+}、Hg^{2+}、Mg^{2+}、Ni^{2+}、Th^{4+}、Ti^{4+}、UO_2^{2+}、Zr^{4+}、稀土元素离子	Ca^{2+}、Sr^{2+}和 Ba^{2+}的碳酸盐沉淀,Nb^{5+}和 Ta^{5+}部分溶解	Al^{3+}、Cr^{3+}、Zn^{2+}、Pb^{2+}、$Sn^{2+,4+}$、Be^{2+}、Ge^{4+}、Ga^{3+}(以上两性元素的含氧酸根离子)、SiO_3^{2-}、WO_4^{2-}、NoO_4^{2-}等
ZnO悬浊液	Fe^{3+}、Cr^{3+}、Ce^{4+}、Ti^{4+}、Zr^{4+}、Hf^{4+}、Sn^{4+}、Bi^{3+}、V(Ⅳ)、U(Ⅳ)、Nb(Ⅴ)、Ta(Ⅴ)、W(Ⅵ)等	Be^{2+}、Cu^{2+}、Ag^+、Hg^{2+}、Pb^{2+}、Sb^{3+}、Sn^{2+}、Mo(Ⅵ)、V(Ⅴ)、U(Ⅵ)、Au^{3+}、稀土元素离子	Ni^{2+}、Co^{2+}、Mn^{2+}、Mg^{2+}等

① 通常加入 NH_4Cl,其作用为:a. 可使溶液的pH控制在8～10,避免 $Mg(OH)_2$ 沉淀的部分溶解;b. 减少氢氧化物沉淀对其他金属离子的吸附,利用小体积沉淀法更有利于减少吸附;c. 有利于胶体的凝聚。
② 必须加过量 NaOH;也可采用小体积沉淀法。

二、有机沉淀剂

有机沉淀剂品种多、选择性好;沉淀的溶解度小、吸附杂质少且易洗脱;沉淀的摩尔质

量大；沉淀组成恒定；具有明显的优点。但本身溶解度往往较小而易夹杂在沉淀中，某些沉淀易沾附器皿壁上或漂浮于溶液表面上给操作带来不便，选用时应加以注意。某些有机沉淀剂及性质见表 1-6～表 1-14。

表 1-6　某些有机沉淀剂

（按笔划顺序排列）

试剂名称	结构式或分子式	溶液的酸碱性	被沉淀离子	备　注
丁二肟	$CH_3-C=NOH$ / $CH_3-C=NOH$	pH＞5 或氨性溶液≈0.5mol·L^{-1} HCl	…Ni^{2+} …Pb^{2+}	Pt^{2+}和 Bi^{3+}(pH 为 8.5)也生成沉淀；与 Cu^{2+}、Co^{2+}、Zn^{2+}等所成螯合物可溶于水
二乙基二硫代氨基甲酸钠	$(C_2H_5)_2N-C(=S)SNa$	各种 pH	多种离子	详见表 1-12
二苦胺	[结构式：六硝基二苯胺，NO_2、O_2N、NH]		K^+	多种金属离子也沉淀；主要用于与 Na^+分离
水杨醛肟	[结构式：邻羟基苯，CH=NOH，OH]	pH＝5.1～5.3（乙酸盐）	Bi^{3+}	与 Sb^{3+}分离
		pH＝2.5～3	Cu^{2+}、Pd^{2+}	Ag^+、Pb^{2+}、Co^{2+}、Zn^{2+}、Fe^{2+}不沉淀，如小心进行，可与 Ni^{2+}分离，Fe^{3+}被共沉淀
		酸性	Pd^{2+}、Pb^{2+}	与 Pt^{2+}、Ag^+、Zn^{2+}、Cd^{2+}分离
丹宁（鞣酸）	$C_{14}H_{10}O_9$	形成相应的含水氧化物的 pH	Nb^{5+}和 Ta^{5+}可相互分离，并与 Zn^{2+}、Th^{4+}、Al^{3+}分离；Ti^{4+}与 Zn^{2+}分离；UO_2^{2+}与 Nb^{5+}、Ta^{5+}、Ti^{4+}分离；Al^{3+}与 Be^{2+}分离；Ga^{3+}与 Zn^{2+}、Ni^{2+}、Be^{2+}、Th^{4+}等分离；Zr^{4+}与 UO_2^{2+}、VO_3^-、Th^{4+}分离	利用丹宁的带阴电胶体与 Nb、Ta 等带阳电的含水氧化物的凝聚作用
四苯硼化钠	$B(C_6H_5)_4^-Na^+$	＜0.1mol·L^{-1}（无机酸）或乙酸酸性	K^+	也可沉淀 NH_4^+、Rb^+、Cs^+、Cu^+、Hg^+、Ag^+和 Tl^+
2-安息香酮肟	$C_6H_5-CH(OH)-C(=NOH)-C_6H_5$	氨性溶液 2mol·L^{-1} H_2SO_4	Cu^{2+} MoO_4^{2-}、WO_4^{2-}	
联苯三酚	[结构式：1,2,3-三羟基苯，OH、OH、OH]	无机酸	Sb^{3+}、Bi^{3+}	没食子酸可用于将 Bi^{3+}与 Pb^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{3+}等分离，Sb^{3+}、$Sn^{2+,4+}$、Hg^{2+}、Ag^+有干扰
辛可宁		无机酸	定量沉淀钨酸	
1-亚硝基-2-萘酚	[结构式：萘环，NO，OH]	微酸性（无机酸）	Co^{2+}、Fe^{3+}、Cr^{3+}、WO_4^{2-}、UO_2^{2+}、VO_3^-、Sn^{4+}、Ti^{4+}、Ag^+、Bi^{3+}、Cu^{2+}、Pd^{2+}等	用于分离 Co^{2+}见表 1-13

续表

试剂名称	结构式或分子式	溶液的酸碱性	被沉淀离子	备注
杏仁酸(苦杏仁酸、苯乙醇酸)	C_6H_5—CH(OH)—COOH	强酸性(HCl)	Zr^{4+}、Hf^{4+}、Sc^{4+}、Pb^{2+}、Pu^{4+}	与大多数金属离子(如Fe^{3+}、Ti^{4+}、Al^{3+}、V^{5+}、Sn^{4+}、Bi^{3+}、Sb^{3+}、Ba^{2+}、Ca^{2+}、Cr^{3+}、Cu^{2+}、Ce^{4+}等)分离；也可沉淀Pu^{4+}、Sc^{4+}和稀土元素离子；也可用对溴杏仁酸
草酸	COOH—COOH	弱酸性	Ca^{2+}、Mg^{2+}、Th^{4+}、稀土离子	其他多种金属离子也沉淀
N-苯甲酰-N-苯胲(钽试剂)	C_6H_5—C(=O)—N(OH)—C_6H_5	各种pH	多种离子	详见表1-11
苯并三唑	$C_6H_4N_3H$(苯环并N=N—NH环)	pH=7～8.5(酒石酸盐-乙酸盐)	Cu^{2+}、Cd^{2+}、Co^{2+}、Fe^{2+}、Ni^{2+}、Ag^{+}、Zn^{2+}部分或完全沉淀	
苯胂酸	C_6H_5—As(=O)(OH)$_2$	氨性、EDTA	Ag^{+}	与Al^{3+}、Bi^{3+}、Be^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{3+}、Mn^{2+}、Ni^{2+}、Zn^{2+}及稀土元素离子分离
		HAc-Ac^-	Os^{4+}、Pd^{2+}	
		1mol·L^{-1} HCl	Zr^{4+} Zr^{4+}	与Ti^{4+}分离
		1mol·L^{-1} HCl+水	Ti^{4+}、Zr^{4+}、Hf^{4+}	与Al^{3+}、Cr^{3+}、稀土元素离子分离
		乙酸盐缓冲液pH=5.1～5.3，加CN^-	Bi^{3+}	与Co^{2+}、Cd^{2+}、Cu^{2+}、Ag^{+}、Ni^{2+}、Hg^{2+}分离
邻氨基苯甲酸	C_6H_4(COOH)NH_2	弱酸	Cd^{2+}、Co^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{2+}、Fe^{3+}、Pb^{2+}、Mn^{2+}、Hg^{2+}、Ni^{2+}、Ag^{+}、Zn^{2+}	详见表1-14
8-羟基喹啉	8-OH-喹啉(OH, N)	各种pH	多种离子	详见表1-7
硫氰酸盐与有机碱			Zn^{2+}、Cd^{2+}、Cu^{2+}及其他二价金属	与吡啶、喹啉、异喹啉、联苯胺、乙二胺及其他有机碱和硫氰酸钾(或钠)生成$MIn(SCN)_2$沉淀，如仅用硫氰酸钾(或钠)，则只沉淀Cu^{+}
硫脲	H_2N—C(=S)—NH_2	酸性	Pb^{2+}、Cd^{2+}、Tl^{+}等	
巯乙酰替萘胺	$C_{10}H_7$—NHCO—CH_2SH	0.1mol·L^{-1}酸	Sb^{3+}、As^{3+}、Sn^{4+}、Bl^{3+}、Cu^{2+}、Hg^{2+}、Ag^{+}、Au^{3+}及铂金属离子	作用似H_2S，易氧化
		酒石酸盐，用Na_2CO_3碱化	Au^{3+}、Cu^{2+}、Hg^{2+}、Cd^{2+}、Tl^{+}	
		氰化碱-酒石酸盐	Au^{3+}、Tl^{+}、Sn^{4+}、Pb^{2+}、Sb^{3+}、Bi^{3+}	
		NaOH-氰化物-酒石酸盐	Tl^{+}	
α-巯基乙酰替苯胺氨基甲酸酯	C_6H_5—N(H)—C(=O)—CH_2S—C(=O)—NH_2	柠檬酸铵	Co^{2+}、Sb^{3+}、Cu^{2+}	可用于分离Co^{2+}但Ni^{2+}和Fe^{3+}部分被沉淀

续表

试剂名称	结构式或分子式	溶液的酸碱性	被沉淀离子	备　注
巯基苯并噻唑	(苯环)N C—SH S	弱酸或氨性	许多金属离子	先在酸性介质沉淀Cu^{2+}，继在氨性介质沉淀Cd^{2+}
8-巯基喹啉	SH N	各种pH	多种离子	见表1-9
联苯胺	$H_2N-C_6H_4-C_6H_4-NH_2$		SO_4^{2-}	沉淀为$C_{12}H_{12}N_2\cdot H_2SO_4$，4-氯-4′-氨基联苯与$SO_4^{2-}$形成的沉淀溶解度较联苯胺的小
5,6-苯并喹啉	N	弱酸性 强酸性	MoO_4^{2-} WO_4^{2-}	}用以分离MoO_4^{2-}和WO_4^{2-} 试剂的RH^+离子，可与Bi^{3+}、Cd^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{3+}、Hg^{2+}、UO_2^{2+}和Zn^{2+}的卤素和硫氰酸络离子形成沉淀；Cd^{2+}以络碘离子沉淀
硝酸试剂	C_6H_5—N—N, C_6H_5—N, HC, C, N—C_6H_5		NO_3^-、ClO_4^-、ReO_4^-、WO_4^{2-}	沉淀成$C_{20}H_{16}N_4\cdot HNO_3$形式；$Br^-$、$I^-$、$SCN^-$等有干扰
喹哪啶酸	N —COOH	弱酸性	Cu^{2+}、Cd^{2+}、Zn^{2+}及Co^{2+}、$Fe^{2+,3+}$、Pb^{2+}、Hg^{2+}、MoO_4^{2-}、Ni^{2+}、Pd^{2+}、Ag^+、W^{6+}、Al^{3+}、Th^{4+}等	调节pH可在Cd^{2+}、Ni^{2+}、Co^{2+}和Pb^{2+}等离子存在下沉淀Cu^{2+}，在硫脲存在下，可在Cu^+、Hg^{2+}、Ag^+等离子存在时沉淀Zn^{2+}
喹啉-3-羧酸	N COOH		Cu^{2+}及其他二价金属离子	
氯化四苯胂	$(C_6H_5)_4AsCl$	HCl	ClO_4^-、ReO_4^-、MoO_4^{2-}、WO_4^{2-}、$HgCl_4^{2-}$、$SnCl_6^{2-}$、$CdCl_4^{2-}$、$ZnCl_4^{2-}$、$AuCl_4^-$等	为阴离子沉淀剂，沉淀形式为四苯胂盐，例如$[(C_6H_5)_4As]_2HgCl_4$
铋试剂 I	(苯环)—N—N, S=C C—SH, S	$0.1mol\cdot L^{-1}$ HCl 弱酸性和中性	Bi^{3+}、$As^{3+,5+}$、$Sb^{3+,5+}$许多重金属离子	
铜铁试剂	(苯环)—N(NO)—ONH₄	$0.6\sim2mol\cdot L^{-1}$ HCl 或 $0.9\sim1mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$	Nb^{5+}、Ta^{5+}、Zr^{4+}、Ti^{4+}、Sn^{4+}、Ce^{4+}、WO_4^{2-}、VO_3^-、Fe^{3+}、Ga^{3+}、U^{4+}	与Al^{3+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Mn^{2+}、UO_2^{2+}、Cr^{3+}分离 见表1-10
靛红-β-肟		乙酸盐缓冲液或酒石酸盐溶液	U^{4+}	与Mg^{2+}、Mn^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{2+}、Ni^{2+}、Co^{2+}分离

表 1-7 8-羟基喹啉络合物沉淀的 pH① 值

金属离子	不能析出沉淀时 pH 值	定量沉淀的 pH 值	金属离子	不能析出沉淀时 pH 值	定量沉淀的 pH 值
Al^{3+}②③	<2.3,>12.0	4.2~9.8	Mn^{2+}③	<4.3	5.9~10
Ba^{2+}	—	NH_3 介质	MoO_4^{2-}	—	3.6~7.3
Be^{2+}	<6.3	8.0~8.4	Ni^{2+}	<2.8	4.3~14.6
Bi^{3+}②	<3.5,>12.9	4.5~10.5	Pb^{2+}③	<4.8	8.4~12.3
Ca^{2+}	<6.1	9.2~13(氨介质)	Pd^{2+}③	—	约 3.5~8.5
Cd^{2+}	<4.0	5.4~14.6	Sb^{3+}	—	>1.5
Co^{2+}	<2.8	4.4~11.6	Sn^{2+}	—	氨介质
Cr^{3+}	—	氨介质	Sr^{2+}	—	氨介质
Cu^{2+}③	<2.2	5.3~14.6	Th^{4+}②③	3.1	4.4~8.8
Fe^{3+}③	<2.4	2.8~11.2	Ti^{4+}②	<3.5,>12.0	4.8~8.5
Ga^{3+}③	—	3.1~11.5	UO_2^{2+}②③	<3.1,>12.1	4.1~8.8 或 5.7~9.8
Gd^{2+}③	<4.0	5.4~14.6	VO_3^-②	<1.1,>7.3	2.7~6.1
In^{3+}	—	4.5	WO_4^{2-}③	—	5.0~5.7
La^{3+}	—	6	Zn^{2+}	<2.8	4.6~13.4
Mg^{2+}③	<6.7	9.4~12.7	Zr^{4+}	—	≈5

① 被沉淀离子的浓度为(0.01~1)$mol \cdot L^{-1}$。
② 在碱性介质中不能析出沉淀的最低 pH:Al^{3+} 12.0、Bi^{3+} 12.9、Ti^{4+} 12.0、UO_2^{2+} 12.1、VO_3^- 7.3。
③ 沉淀有一定组成并且稳定。

表 1-8 2-甲基-8-羟基喹啉络合物沉淀的 pH 值

金属离子	开始沉淀的 pH 值	开始定量沉淀的 pH 值	金属离子	开始沉淀的 pH 值	开始定量沉淀的 pH 值
Fe^{3+}	3.1	5.7	Ni^{2+}	4.5	6.5
Mg^{2+}	7.6	8.9	Zn^{2+}	3.4	5.3
Mn^{2+}	5.0	6.6	Cu^{2+}	2.9	4.5
Co^{2+}	3.8	5.2			

表 1-9 8-巯基喹啉络合物的某些性质

金属离子	介质	沉淀的组成	颜色	金属离子	介质	沉淀的组成	颜色
Ag^+	酸性	$R—Ag \cdot RH \cdot 3H_2O$①	红	As^{5+}	酸性	R_5As	黄
	氨性	$R—Ag$	黄	Sb^{3+}	酒石酸酸性	$R_3Sb \cdot H_2O$	黄
Cu^{2+}	酸性,中性或碱性	$R_2Cu \cdot \frac{1}{2}H_2O$	棕	Sb^{5+}	酸性	$(RHH)_3SbCl_6$	黄
Au^{3+}	酸性	$(RNHH)_3 \cdot AuCl_3 \cdot H_2O$	黄	Bi^{3+}	酒石酸酸性	R_3Bi	黄
Zn^{2+}	酸性,中性或碱性	R_2Zn	黄	$V^{4+,5+}$	酸性	R_2VO	绿
	SCN^-共存	$(RHH)_2 \cdot Zn(SCN)_4$②	红	MoO_4^{2-}	酸性	$R_2MoO_4 \cdot H_2O$	黑绿
Cd^{2+}	弱酸性或氨性	—	橙	WO_4^{2-}	酸性、碱性	—	黑灰
Hg^{2+}	中性,酸性	R_2Hg		$Fe^{2+,3+}$	中性	$R_2Fe \cdot H_2O$	红
Hg_2^{2+}	酸性	$R \cdot Hg \cdot RH \cdot 2H_2O$	红棕	Co^{2+}	酸性	$R_2Co \cdot 2RH \cdot 2H_2O$	棕
$Tl^{+,3+}$	乙酸酸性	$R—Tl$		Ni^{2+}	中性、氨性	$R_3Ni \cdot H_2O$	灰
Pb^{2+}	酸性	$R_2—Pb$	橙	Mn^{2+}	酒石酸酸性	R_2Mn	蓝
As^{3+}	酸性	$(RHH)_3AsCl_6 \cdot 3H_2O$	黄				

① $RH=C_9H_6NSH$,$R=C_9H_6NS^-$。
② $RHH=C_9H_6NHSH^+$。

表 1-10 铜铁试剂对金属离子的沉淀作用

离子	沉淀的 pH	溶解度[①]	离子	沉淀的 pH	溶解度[①]
Ag^+	中性	100	Ni^{2+}	中性	52
Al^{3+}	中性至弱酸性,2～5、5.5～5.7	0.9	Pb^{2+}	中性至乙酸酸性	25
$As^{3+,5+}$	—	>150	Sb^{3+}	1.2mol·L^{-1}HCl、H_2SO_4(1+9)	
Be^{2+}	5.5～5.7		Sb^{5+}	—	>150
Bi^{3+}	酸性(HCl,H_2SO_4)、H_2SO_4 (1+9)、HCl(1+9)	8.4	Sn^{2+}	1.5mol·L^{-1}酸至弱酸性,5.5～5.7	4.7
			Sn^{4+}	稀无机酸、1.5mol·L^{-1}酸、弱酸性, 5.5～5.7	2.4
Cd^{2+}	中性	40	Ta^{5+}		
Ce^{3+}	H_2SO_4(1+9),弱酸性,5.5～5.7			HCl(1+4)、H_2SO_4(1+9),	
Ce^{4+}	H_2SO_4(1+9),弱酸性,5.5～5.7		$Ti^{3+,4+}$	5.5～5.7	
Co^{2+}	中性至乙酸酸性	77	Ti^{3+}	H_2SO_4(1+9),酸性	
Cr^{3+}	中性至乙酸酸性	>150	Ti^{4+}	5.5～5.7	
Cu^{2+}	H_2SO_4(1+9)	0.7	V^{4+}	5.5～5.7	
Fe^{2+}	弱酸性		VO_3^-	HCl(1+99)、H_2SO_4(1+99)	
Fe^{3+}	HCl(1+4)、H_2SO_4(1+4)、H_2SO_4 (1+9),5.5～5.7	0.02		HCl(1+99 至 1+9)、H_2SO_4 (1+99),5.5～5.7	
Hf^{4+}	1.2mol·L^{-1} HCl、H_2SO_4(1+9), 5.5～5.7		WO_4^{2-}	H_2SO_4(1+19 至 1+4)	
			Zn^{2+}	中性	32
Mn^{2+}	中性	>150	Zr^{4+}	H_2SO_4(1+19 至 2+3),5.5～5.7	
MoO_4^{2-}	酸性,HCl(1+9)、H_2SO_4(1+9)		稀土元素离子	弱酸性	
Nb^{5+}	H_2SO_4(1+9)、HCl(1+4), 4.5～5.5、5.5～5.7				

① 为水中的溶解度,单位为 mg·L^{-1}(18℃)。

表 1-11 *N*-苯甲酰-*N*-苯胺沉淀金属离子的最佳 pH 值

离子	最佳 pH	离子	最佳 pH	离子	最佳 pH
Al^{3+}	3.6～6.4	In^{3+}	4.8～5.3	Ta^{5+}	0.0～1.0
Be^{2+}	5.5～6.5	Fe^{3+}	3.0～8.5	Th^{4+}	4.5～5.5
Bi^{3+}	6.0～6.8	La^{3+}	6.4～7.2	Ti^{4+}	(0.1～0.4)mol·L^{-1} HCl
$Ce^{3+,4+}$	6.5～7.5	MoO_4^{2-}	(0.1～2.5)mol·L^{-1} HCl	$Sn^{2+,4+}$	(0.1～0.5)mol·L^{-1} HCl
Co^{2+}	5.5～6.5	Ni^{2+}	5.5～6.5	WO_4^{2-}	(0.5～1.0)mol·L^{-1} HCl
Cu^{2+}	3.6～6.4	Nb^{5+}	3.5～6.5	UO_2^{2+}	5.2～5.6
Ga^{3+}	2.5～3.0	$Sb^{3+,5+}$	(0.1～1.5)mol·L^{-1} HCl	Zr^{4+}	(0.15～2.5)mol·L^{-1} HCl

表 1-12 一些元素的二乙基二硫代氨基甲酸盐的沉淀条件[①]

离子	介质								生成盐的颜色	备注
	pH				HCl					
	8～9	5～6	3	1.5	5%	10%	1+1	浓		
Ag^+	+	+	+	+	+−	+−	−	−	白色	
Hg^{2+}	+	+	+	+	+	+	+−	−	白色	
Pb^{2+}	+	+	+	+	+−	+−	−	−	白色	
Bi^{3+}	+	+	+	+	+	+−	−	−	绿色	
Cu^{2+}	+	+	+	+	+	+	+−	−	棕色	
Cd^{2+}	+	+	+	+	+−	+−	−	−	白色	
As^{3+}	−	−	+	+	+	+−	−	−	白色	
Sb^{3+}	−	+	+	+	+	+−	−	−	白色	

续表

离子	介质								生成盐的颜色	备注
	pH				HCl					
	8～9	5～6	3	1.5	5%	10%	1+1	浓		
Sn^{2+}	+	+	+	+	+	+	+−	−	白色	
MoO_4^{2-}	−	−	+	+	+−	+−	+−	−	玫瑰色	在5%或10%及稀盐酸(1+1)中出现不浑浊的浅色
SeO_3^{2-}	−	−	+	+	+	+	+−	−	白色	
TeO_3^{2-}	−	−	+	+	+	+	+−	−	黄色	
Fe^{3+}	−	+	+	+	+−	+−	+−	−	棕色	在1+1盐酸中出现不浑浊的浅色
Mn^{2+}	−	+	+	+−	−	−	−	−	玫瑰色	pH3时的稳定性比pH为5时差
Ni^{2+}	+	+	+	+	+	+	+	−	黄绿色	
Co^{2+}	+	+	+	+	+	+	−	+−	黄绿色	在浓盐酸中静止时出现浑浊
Zn^{2+}	−	+	+	+	−	−	−	−	白色	
Tl^{3+}	+	+	+	+−	−	−	−	−	白色	在pH1.5静止时就出现少量浑浊，pH＝5～6时稳定性最高
In^{3+}	+	+	+	+	+−	+−	−	−	白色	
Ga^{3+}	−	+	+	+	−	−	−	−	白色	
VO_3^-	−	−	+	+	+	+	+−	−	黄色	在5%和10%盐酸时的浑浊程度比pH1.5时少
WO_4^{2-}	−	−	−	+	−	−	−	−	白色	
ReO_4^-	−	−	−	−	−	−	−	+	浅黄色	

① 表中“+”表示正反应(变浑浊)；“−”表示负反应；“+−”表示正反应，但浑浊较轻，几分钟后消失。

表 1-13 1-亚硝基-2-萘酚螯合物沉淀的 pH 范围

金属离子	pH 范围	金属离子	pH 范围	金属离子	pH 范围
Co^{2+}	<8.74	Fe^{3+}	0.95～2.00	Pd^{2+}	<11.82
Cu^{2+}	3.96～13.2	VO_3^-	2.05～3.21	UO_2^{2+}	4.05～9.38

表 1-14 邻氨基苯甲酸沉淀金属离子的 pH 范围

金属离子①	pH(开始沉淀)	pH(沉淀完全)	金属离子①	pH(开始沉淀)	pH(沉淀完全)
Cd^{2+}	4.25	5.23	Mn^{2+}	4.10	5.15
Co^{2+}	3.36	4.41	Ni^{2+}	3.64	4.51
Cu^{2+}	1.40	2.79	Zn^{2+}	3.67	4.72

① 被沉淀离子的浓度通常为 $10^{-3}mol \cdot L^{-1}$左右。

三、均相沉淀法（均匀沉淀法）

均相沉淀法是采用一定的措施使构晶离子由溶液中缓慢地、均匀地产生出来，从而得到密实而较重的无定形沉淀或大颗粒的晶形沉淀。产生构晶离子的方法大致有：

① 利用溶液 pH 值的上升或下降；

② 通过适当的反应释放出或缓慢地合成沉淀剂；

③ 破坏被沉淀离子的络合物，析出被沉淀离子；

④ 利用某些元素不同价态的化合物的溶解度不同，在反应过程中进行缓慢的氧化（或还原），使溶解度小的化合物沉淀析出；

⑤ 缓慢加热已加入有机试剂（与水不互溶、挥发性较大）的原始溶液，使有机溶剂逐渐挥发，从而析出相应的沉淀。

某些均相沉淀类型见表 1-15，元素及离子的均相沉淀法见表 1-16。

表 1-15　某些均相沉淀类型

沉淀类型	试　剂	被沉淀离子
氢氧化物和碱式盐	尿　素	Al^{3+}, Ca^{2+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}, $Sn^{2+,4+}$, Th^{4+}, Zn^{2+}, Zr^{4+}, 稀土元素离子
	乙酰胺	Ti^{4+}
	EDTA 二钠	Fe^{3+}
	六亚甲基四胺	Bi^{3+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Th^{4+}
	氧化锌悬浮液	Fe^{3+}
	安息香酸铵	Fe^{3+}
草酸盐	草酸甲酯	Ac^{3+}, Ca^{2+}, Ce^{4+}, 稀土元素离子
	草酸乙酯	Ca^{2+}, Mg^{2+}, Th^{4+}, Zn^{2+}稀土元素离子
	尿素，草酸盐	Ca^{2+}
	EDTA 二钠	Ce^{3+}, Th^{4+}, Y^{3+}
磷酸盐	三甲基磷酸	Zr^{4+}, Hf^{4+}
	三乙基磷酸	Hf^{5+}, Zr^{4+}
	四乙基焦磷酸	Zr^{4+}
	偏磷酸	Zr
	尿素，磷酸盐	Be^{2+}, Mg^{2+}
硫酸盐	硫酸二甲酯	Ba^{2+}, Ca^{2+}, Pb^{2+}, Sr^{2+}
	尿素，硫酸盐	Al^{3+}, Ga^{3+}, Sn^{4+}, Th^{4+}
	氨基磺酸	Ba^{2+}
	硫酸甲酯钾	Ba^{2+}
	EDTA，过硫酸铵	Ba^{2+}
硫化物	硫代乙酰胺	$As^{3+,5+}$, Bi^{3+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, $Fe^{2+,3+}$, Hg^{2+}, Mn^{2+}, MoO_4^{2-}, Pb^{2+}, $Sn^{2+,4+}$, WO_4^{2-} 其他重金属离子
	硫　脲	Cd^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}
	硫代碳酸铵	Cd^{2+}, Cu^{2+}, Bi^{3+}, Pb^{2+}
	巯基乙酸	Cd^{2+}, Cu^{2+}, Bi^{3+}, Pb^{2+}
	三硫代碳酸 (H_2CS_3)	Cu^{2+}, MoO_4^{2-}, Zn^{2+}
	硫代甲酰胺	$As^{3+,5+}$, Cu^{2+}, Ir^{3+}, Pd^{2+}, $Pt^{2+,4+}$, Rh^{3+}
碳酸盐	三氯乙酸	La^{3+}, Pr^{3+}
氯化物	氯化物，乙酸 β-羟乙酯	Ag^{+}
砷酸盐	亚砷酸盐	Zr^{4+}
	砷酸盐	$As^{3+,5+}$, Hf^{4+}, Zr^{4+}
碘酸盐和高碘酸盐	碘	Th^{4+}, Zr^{4+}
	高碘酸，乙酰胺	Fe^{3+}
	高碘酸，乙酸 β-羟乙酯	Th^{4+}, Zr^{4+}
	高碘酸，二乙酸乙二醇酯(二乙酸乙撑酯)	Fe^{3+}, Th^{4+}
	酒石酸，过氧化氢，高碘酸钾	Th^{4+}
	溴酸，碘酸钾	Ce^{4+}
溴酸盐	溴酸，溴化物	Bi^{3+}
铬酸盐	尿素，重铬酸盐	Ba^{2+}
	尿素，铬酸盐	Ba^{2+}
	硝酸盐，溴酸盐	Pb^{2+}
甲酸盐	尿素，甲酸盐	Fe^{3+}, Th^{4+}
	EDTA	Fe^{3+}
苦杏仁酸盐	苦杏仁酸	Zr^{4+}，稀土元素离子
四氯邻苯二甲酸	四氯邻苯二甲酸	Th^{4+}
螯合物	丁二酮肟	Ni^{2+}
	苯并三唑	Ag^{+}, Cu^{2+}
	1-亚硝基-2-萘酚	Co^{2+}

表 1-16　元素和离子的均相沉淀法

被沉淀元素	沉淀方式和类型①	条　件	分离和干扰②
Ac	水解；草酸盐	$(CH_3)_2C_2O_4$, pH＝1～2	Al, Fe
Ag	合成；苯并三唑盐	HNO_2＋邻苯二胺	Cd
	水解，阳离子释放；氯化物	Cl^-＋NH_3＋乙酸 β-羟乙酯	Tl
	阳离子释放；氯化物	EDTA 二钠＋氨水(pH＞10)＋NH_4Cl，温热	Pb
Al	提高 pH；碱式丁二酸盐	尿素＋丁二酸	Ba, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Zn, PO_4^{3-}
	提高 pH；碱式硫酸盐	尿素＋$(NH_4)_2SO_4$	Ca, Cd, Co, Cu, Mg, Mn, Ni, Zn
	溶剂挥发；8-羟基喹啉盐	8-羟基喹啉＋丙酮；pH＝5.5(乙酸盐缓冲液)	Ca, Mg, Cd

续表

被沉淀元素	沉淀方式和类型[①]	条　　件	分离和干扰[②]
Am	释出阴离子;氟化物	$H_3BO_3+HNO_3+H_2SiF_6$	Pm与Am分级沉淀
	水解;草酸盐	$(CH_3)_2C_2O_4$	La与Am分级沉淀
As	水解;硫化物	CH_3CSNH_2	
Ba	水解;碳酸盐提高pH;铬酸盐	CCl_3COOH,90℃ 尿素(或KSCN)$+K_2Cr_2O_7$	Ba与Ra分级沉淀 Ca,Sr;与Ra分级沉淀
	阳离子释放;铬酸盐	EDTA二钠$+K_2CrO_4$,调节pH10,加$MgCl_2$	Ca,Fe,Pb,Sr
	水解;硫酸盐	$(CH_3)_2SO_4$	Al,Ca,Fe,K,Mg,Na,Sr
	水解;硫酸盐	氨基磺酸	Ca,Fe,Ra,Sr,PO_4^{3-}
	阳离子释放;硫酸盐	EDTA二钠$+(NH_4)_2S_2O_8$	Ca,Fe,K,Na,Sr
	水解和阳离子释放;硫酸盐	氨基磺酸+EDTA,pH=2.0~3.0	Ca,Sr
Be	水解;磷酸盐	EDTA二钠$+(NH_4)_2HPO_4+CCl_3COOH$,煮沸15min	
Bi	提高pH;碱式甲酸盐	尿素+甲酸	Pb
	水解;硫化物	CH_3CSNH_2	
	水解;8-羟基喹啉盐	8-羟基喹啉乙酸酯	Pb,Ca,Mg
Ca	阳离子释放;氟化物	F^-+EDTA二钠+2-氯乙醇	
	水解;草酸盐	$(CH_3)_2C_2O_4$	Mg
	提高pH;草酸盐	尿素$+H_2C_2O_4$(用甲酸盐缓冲液)	Al,Cr,Fe,Mg,Mn,Ti,PO_4^{3-}
	提高pH;草酸盐	尿素$+H_2C_2O_4$(不用甲酸盐缓冲液)	Mg
	阳离子释放;草酸盐	EDTA二钠$+(NH_4)_2C_2O_4+H_2O_2$煮沸	Pb
	水解;硫酸盐	$(CH_3)_2SO_4$	Al,Fe,K,Mg,Na
Cd	水解;硫化物	CH_3CSNH_2	—
Ce	氧化;碘酸铈(Ⅳ)	$Ce^{3+}+(NH_4)_2S_2O_8$(或$KBrO_3$或$NaBrO_3$或NH_4IO_3)	Zn
稀土元素	阳离子释放;草酸盐	$C_2O_4^{2-}$+EDTA二钠 稀土元素的草酸盐沉淀溶于热EDTA二钠溶液,然后渐渐冷至室温	稀土元素分级沉淀
Co	合成;1-亚硝基-2-萘酚螯合物	NO_2^-+2-萘酚	Fe,W
Cr	氧化;铬酸盐	$Pb^{2+}+KBrO_3$	
	阳离子释放;铬酸盐	$AgNO_3$+浓氨水,加热	铬矾中组分(Cr^{3+}须先氧化成CrO_4^{2-})
Cu	合成;苯并三唑盐	$NaNO_2$+邻苯二胺	Cd
	水解;硫化物	CH_3CSNH_2	Ni,Zn
	水解;喹哪啶盐	8-乙酰氧基喹哪啶,pH6	Al
	水解;*N*-苯甲酰-*N*-苯胲螯合物	*N*-苯甲酰-*N*-苯胲乙酸盐,pH4.5(乙酸盐缓冲液),65℃	Co,Cd
	溶剂蒸发;8-羟基喹啉螯合物	8-羟基喹啉,丙酮-氯仿,pH5.5(乙酸盐缓冲液)	Ca,Mg,Pb
	阳离子还原;硫氰酸盐	NH_4SCN,0.2mol·L^{-1} HCl,$NH_2OH\cdot HCl$	Al,Fe,Mn,Ni,Pb,Sn,Zn
	合成;水杨醛肟螯合物	水杨醛,$+NH_2OH\cdot HCl$,pH 2.9,低温	Ni,Fe
F	阳离子释放(2-氯乙醇水解);氟化钙	EDTA二钠$+Ca^{2+}$+2-氯乙醇	
Fe	提高pH;碱式甲酸盐	尿素+甲酸	Ba,Ca,Cd,Co,Cu,Mg,Mn,Ni,Zn

续表

被沉淀元素	沉淀方式和类型[①]	条件	分离和干扰[②]
Fe	阳离子释放;含水氧化物	EDTA 二钠$+H_2O$	
	阴离子还原;碘酸盐	高碘酸+乙酸-β-羟乙酯	
	提高 pH;高碘酸盐	高碘酸+乙酰胺	Al,Y,Zn
	水解;$(C_5H_4NOS)_3Fe$	S-2-吡啶基硫脲溴化物-1-氧化物+柠檬酸;pH=2~6,80℃	Al,Ca,Th,Ti——Co,Cr,Cu,Mn,Ni,Zn
Ga	提高 pH;碱式硫酸盐	尿素$+H_2SO_4$	Al,Y,Zn
Hg	水解;硫化物	CH_3CSNH_2	
In	水解;喹哪啶盐	8-乙酰氧基喹哪啶,pH=4~5,80℃	Al,Ca,Mg,Pb——Al,Ga
La	水解;草酸盐	参见 Ac	
Mg	水解;草酸盐	$(C_2H_5)_2C_2O_4$	Li,Na,Cl^-,ClO_4^-,SO_4^{2-}
	水解;磷酸盐	$POCl_3$	
	水解;8-羟基喹啉盐	8-羟基喹啉乙酸酯,pH10(氨性缓冲液),50℃	Na,K,Ba——8 倍 Ca
	溶剂蒸发;8-羟基喹啉盐	8-羟基喹啉,丙酮,pH9.6(乙醇胺缓冲液)	K,Na,4 倍 Ba
Mn	水解;硫化物	CH_3CSNH_2	Ca,Mg
Mo	水解;硫化物	CH_3CSNH_2	Al,Ce,Nd,Ti,W
Ni	试剂合成;2,3-丁二酮肟盐	2,3-丁二酮$+NH_2OH$	Co,Cu,Fe
	水解;硫化物	CH_3CSNH_2	
	提高 pH;1,2-环己烷二酮盐	1,2-环己烷二酮,乙酰胺	许多金属
	溶剂蒸发;8-羟基喹啉盐	8-羟基喹啉,丙酮,pH5.2(乙酸盐缓冲液)	Mg,Ca
Pa	(与 MnO_2 共沉淀);氧化还原	$Mn^{2+}+MnO_4^-$	Hf,Th,Zr
Pb	氧化;铬酸盐	$Cr^{3+}+KBrO_3$	钢中组分
	提高 pH;磷酸盐	尿素+磷酸铵	
	水解;硫酸盐	$(CH_3)_2SO_4$	Al,Cu,Fe,Mn,Ni,Zn
	水解,硫酸盐	氨基磺酸	NBS 合金和铅棒中的其他组分
	阴离子氧化;硫酸盐	氨基磺酸, HNO_3	Al,Cu,Fe,Mn,Ni,Zn
	水解;硫化物	CH_3CSNH_2	
Pd	试剂合成;糠醛二肟盐	糠醛$+NH_2OH$	
	试剂合成;苊满-1-酮-2-肟盐	苊满-1-酮-2-肟,氨水,pH 2.0;65℃,25h,EDTA	Co,Fe,许多金属——Pt,Au
Pm	氟化物	参见 Am	
Ra	碳酸盐	参见 Ba	
	提高 pH;铬酸盐	尿素或 $KSCN+Cr_2O_7^{2-}$	与 Ba 分级沉淀
	硫酸盐	参见 Ba	
稀土元素	草酸盐,碳酸盐,硫酸盐等	参见 Ce	其他稀土元素分级沉淀
Sb	水解,硫化物	CH_3CSNH_2	
Sn	提高 pH;碱式硫酸盐	尿素$+H_2SO_4$	Fe,Mn,Ni
	水解;硫化物	CH_3CSNH_2	
Sr	水解;硫酸盐	$(CH_3)_2SO_4$	Al,Ca,Fe,K,Mg,Na
Th	提高 pH;碱式甲酸盐	尿素+甲酸	Y,稀土元素
	8-羟基喹啉盐	8-乙酰氧基喹啉	Ce
	水解,还原;碘酸盐	高碘酸+乙酸β-羟乙酯	Fe,Mn,Sn,Ti,PO_4^{3-},稀土元素
	水解;草酸盐	$(CH_3)_2C_2O_4$	PO_4^{3-},稀土元素

续表

被沉淀元素	沉淀方式和类型[①]	条　　件	分 离 和 干 扰[②]
Th	水解;草酸盐(与 Ca 共沉淀)	Ca^{2+}+二草酰乙酮	Ti,Zr,稀土元素
	阳离子释放;水化氧化物	EDTA 二钠+H_2O_2,氨性(pH=10~11)	除 Ce 以外的稀土元素
	提高 pH;过氧化物	尿素+H_2O_2	
	水解;亚硒酸盐	亚硒酸+乙酸胺	稀土元素
	四氯萘酸盐	四氯萘酸	稀土元素,Y
	水解,8-羟基喹啉盐	8-羟基喹啉乙酸酯(过量 20%),pH 5.0	
Ti	甲酸盐的缓冲作用;碱式硫酸盐	H_2SO_4+甲酸盐	
	阳离子释放	H_2O_2,pH 为 2.5	Mn,W
U	水解;草酸盐	$(CH_3)_2C_2O_4$	
	溶剂挥发;8-羟基喹啉盐	8-羟基喹啉,丙酮,EDTA,pH 为 5.8	Mg,Pb,Th
	试剂合成,1-亚硝基-2-萘酚盐	2-萘酚,$NaNO_2$,HAc,5℃	Al,Ca,Ce,Mg,Pb
W	络合物分解;钨酸	分解$[WO_2Cl_4]^{2-}$或$[WO_3(C_2O_4)]^{2-}$	
Zn	水解;草酸盐	$(C_2H_5)_2C_2O_4$	Ca,Cd,Cu,Fe,Mg,Pb,SO_4^{2-}
	水解;硫化物	CH_3CSNH_2	Al,Co,Cr,Fe,Mn,Ni——Mg
	水解,喹哪啶盐	8-乙酰氧基喹哪啶,丙酮,酒石酸,pH 为 6.5	
	水解;8-羟基喹啉盐	8-羟基喹啉乙酸酯,pH 为 4.5,反应 2h	Ca,Pb,Mg——Cu,Mn
Zr	氧化;砷酸盐	亚砷酸盐+HNO_3	
	提高 pH;碱式甲酸盐	尿素+甲酸钠	
	提高 pH;碱式丁二酸盐	尿素+丁二酸	Th
	水解,还原;碘酸盐	$NaIO_4$+乙酸 β-羟乙酯	
	提高 pH;过氧化物	尿素+H_2O_2	
	阳离子释放;磷酸盐	EDTA+H_2O_2+Na_2HPO_4	Ti
	水解;磷酸盐	$(C_2H_5)_3PO_4$	Hf 以分级沉淀法除去干扰
	水解;磷酸盐	$(CH_3)_3PO_4$	Al,As,B,Bi,Ca,Cd,Ce,Co,Cr,Cu,Fe,Hg,K,Mg,Mn,Na,Ni,Sb,Sn,Th,U,V,Zn,酒石酸
	磷酸盐	偏磷酸	Al,As,B,Bi,Cd,Ce,Co,Cr,Cu,Fe,Hg,K,Mg,Mn,Na,Ni,Sb,Sn,Th,Ti,V,Y,Zn,ClO_4^-,酒石酸
	试剂合成;1-亚硝基-2-萘酚盐	2-萘酚,$NaNO_2$,HAc,pH=2~3,5℃	Al,Ca,Ce,La
	试剂合成;1-羟基-扁桃酸盐	1-羟基-扁桃酸-2-丙酯,(5~6)$mol \cdot L^{-1}$,HCl,85℃	Al,Fe,Th,Ti

① "沉淀方式"系指此均相沉淀体系所利用的原理,沉淀"类型"为所生成沉淀的类型,此栏须与"条件"栏结合起来看。

例 1　Ac;水解,草酸盐;$(CH_3)_2C_2O_4$,pH=1~2。

在 pH=1~2,借草酸二甲酯的水解而使 Ac^{3+} 与前者水解释出的 $C_2O_4^{2-}$ 形成草酸锕沉淀。

例 2　Ca;阳离子释放,草酸盐;EDTA 二钠+$(NH_4)_2C_2O_4$+H_2O_2,煮沸。

Ca^{2+} 与 EDTA 络合后不能与 $(NH_4)_2C_2O_4$ 反应,加 H_2O_2 并煮沸,使 Ca-EDTA 逐渐破坏而释出 Ca^{2+},与 $(NH_4)_2C_2O_4$ 反应成草酸钙沉淀。

例 3　Ni;溶剂蒸发;8-羟基喹啉盐;8-羟基喹啉,丙酮,pH 5.2(乙酸盐缓冲液),在 pH 5.2(乙酸盐缓冲液)借丙酮的蒸发,慢慢析出 8-羟基喹啉镍沉淀。

② "分离和干扰"栏中,在"——"前为分离元素,"——"后为干扰元素。

例如在 pH 4.5 借水解 8-羟基喹啉乙酸酯(2h)析出 8-羟基喹啉锌沉淀,可使 Zn^{2+} 与 Ca^{2+}、Pb^{2+}、Mg^{2+} 分离,Cu^{2+} 和 Mn^{2+} 有干扰。

四、元素和离子的沉淀分离法

表 1-17 为元素的某些沉淀分离法，被分离离子以周期表的族为顺序排列，分离方式（第三栏）有两种，被分离的离子在生成的沉淀中以“↓”表示，被分离离子存在溶液中的则以“液”表示。

均相沉淀法另见表 1-16。

表 1-17　无机离子的沉淀分离法

被分离离子	与之分离的离子	分离方式	试剂
第Ⅰ族			
Li^+	Na^+,K^+,Rb^+,Cs^+(不能与 Mg^{2+}分离)	液	HCl(浓),乙醇+乙醚
	Na^+,K^+,Rb^+,Cs^+	↓	$(CH_2)_6N_4$,$K_3[Fe(CN)_6]$
Na^+	Li^+	↓	HCl 在(乙醇+丁醇)中的饱和溶液
K^+,Rb^+,Cs^+	Na^+,Li^+	↓	H_2PtCl_6(蒸浓),乙醇(Pt 从沉淀和 HCOOH 滤液分离)
Rb^+,Cs^+	K^+	↓	磷钼酸溶液
Rb^+,K^+	Cs^+	↓	$(NH_4)_2SO_4$ 的乙醇溶液
Cs^+	Rb^+	↓	H_3SbCl_6 或硅钨酸
	K^+,Rb^+,Li^+,Na^+,Mg^{2+},Ca^{2+},Al^{3+}	↓	$3KI \cdot 2BiI_3$,冰醋酸
Cu^{2+}	Bi^{3+},Cd^{2+}等	液	KOH,KCN,H_2S
	Ge^{4+},Sn^{4+}	↓	HF 或 H_2C_2O,H_2S
	Fe^{3+},MoO_4^{2-}(不能与 Cd^{2+},$Sb^{3+,5+}$,Sn^{2+}分离)	↓	金属 Al 或 Zn,H_2SO_4(稀)
	Cd^{2+},Pb^{2+},Hg_2^{2+},Hg^{2+},Mn^{2+},Zn^{2+},Ni^{2+},Mg^{2+}	↓	1-亚硝基-2-萘酚,HCl
	Co^{2+},Ni^{2+},Mn^{2+},Zn^{2+}	↓	酒石酸,H_2SO_4,SO_3^{2-},SCH^-
	AsO_4^{3-},Sn^{2+},Bi^{3+},Sb^{3+},MoO_4^{2-},VO_3^-,WO_4^{2-}	↓	NaOH
Ag^+	大多数离子(不能与 Hg^{2+},Pb^{2+},Cu^+,Tl^+,Pd^{2+}分离)	↓	HCl
第Ⅱ族			
Be^{2+}	大多数离子(不能与 Ti^{4+},UO_2^{2+} 分离)	↓	EDTA 二钠,氨水
	大多数离子(不能与 Ti^{4+},UO_2^{2+} 分离)	↓	EDTA 二钠,$(NH_4)_2HPO_4$ 或 $(NH_4)_2HAsO_4$,乙酸盐缓冲液(pH5)
	Al^{3+},Fe^{3+}等(Ti^{4+},SiO_2 干扰)	液	8-羟基喹啉(HAc 溶液),乙酸盐缓冲液(pH7)
	Fe^{3+},Zr^{4+},Ti^{4+}(不能与 Al^{3+},Ga^{3+}分离)	液	NaOH
	Al^{3+}	浸提 Al^{3+}	Na_2CO_3(熔融),H_2O(浸提)
	Al^{3+}(小量)	液	NH_4Ac,NH_4Cl,丹宁
	Al^{3+},Fe^{3+},Ca^{2+},Mg^{2+}	液	NaF
Mg^{2+}	Ca^{2+}	液	$(NH_4)_2C_2O_4$
	Li^+,Na^+,K^+,Rb^+,Cs^+	↓	HgO,或$(NH_4)_2CO_3$,或 CaO,乙醇
	Na^+,K^+,Rb^+,Cs^+(不能与 Li^+分离)	液	HCl,乙醇+乙醚或 $C_5H_{11}OH$
Ca^{2+},Sr^{2+},Ba^{2+}	Li^+,Na^+,K^+,Rb^+,Cs^+,Mg^{2+}	↓	$(NH_4)_2CO_3$ 或$(NH_4)_2C_2O_4$
Ca^{2+},Sr^{2+},Ba^{2+}	Mg^{2+}(不能与 Pb^{2+}分离)	↓	H_2SO_4,乙醇
Ca^{2+}	Mg^{2+}	↓	$(NH_4)_2MoO_4$
	Sr^{2+},Ba^{2+}	液	$(NH_4)_2CO_3$,EDTA 二钠
	大部分离子(不能与 Sn^{4+}分离)	↓	乙酸缓冲液(pH4),EDTA 二钠,$(NH_4)_2C_2O_4$

续表

被分离离子	与之分离的离子	分离方式	试剂
Sr^{2+},Ba^{2+}	Ca^{2+},Mg^{2+},Be^{2+},硝酸盐(不能与 Pb^{2+} 分离)	↓	HNO_3(<8%)
	Ca^{2+}等	↓	乙酸盐缓冲液(pH4.5),EDTA 二钠,$(NH_4)_2SO_4$
	Ca^{2+}等	↓	硫酸二甲酯+甘油
	Ca^{2+}等	液	$(NH_4)_2CO_3$+$(NH_4)_2C_2O_4$,HAc(加于沉淀上)
Ba^{2+}	Sr^{2+},Ca^{2+}	↓	乙酸盐缓冲液(pH4.5),CrO_4^{2-}
	Sr^{2+},Ca^{2+}	↓	硫脲(pH5.7),CrO_4^{2-}
	Sr^{2+},Ca^{2+}	↓	NH_4Cl+氨水(pH8),EDTA 二钠,SO_4^{2-}
	Sr^{2+},Ca^{2+},Mg^{2+}	↓	乙酸盐缓冲液(pH5),EDTA 二钠,CrO_4^{2-}
	Sr^{2+},Ca^{2+}	↓	HCl(≈11mol·L^{-1}),丁醇或乙醚
	Sr^{2+},Ca^{2+}	↓	$(NH_4)_2C_2O_4$+$(NH_4)_2SO_4$(沉淀煅烧),HCl
Zn^{2+}	Fe^{3+},Mn^{2+},Cr^{3+},Al^{3+},Ni^{2+},Ti^{4+},Zr^{4+}	↓	Na_2SO_4+$NaHSO_4$(pH1.65),H_2S
	Fe^{3+},Mn^{2+},Cr^{3+},Al^{3+},Ni^{2+},Ti^{4+},Zr^{4+}	↓	$ClCH_2COOH$+HAc(pH2.8),H_2S
	Fe^{3+},Ti^{4+},Zr^{4+},VO^{3+},Sn^{2+},Sn^{4+}	液	铜铁试剂,H_2SO_4
	Ga^{3+}	↓	$K_2[Hg(SCN)_4]$
Cd^{2+}	Zn^{2+}	↓	H_2SO_4(1.5mol·L^{-1}),H_2S
Hg^{2+}	Cd^{2+},Zn^{2+},Bi^{3+},Cu^{2+}	↓	HCl,H_2S,沉淀上加 33%HNO_3
	Bi^{3+}	↓	HCl,$SnCl_2$
	Cd^{2+},Cu^{2+},Zn^{2+}(与 Bi^{3+},Sb^{3+},Se^{4+},Te^{4+}分离不良)	↓	HCl,H_3PO_3
第Ⅲ族			
Al^{3+}	Fe^{3+},Ti^{4+},Zr^{4+},稀土元素,Mn^{2+}(Mg^{2+},Ni^{2+}干扰;不能与 PO_4^{3-} 等阴离子分离)	液	NaOH 或 KNO_3,$NaNO_3$(熔融)
	3 价或 4 价阳离子	液	铜铁试剂,HCl 或 H_2SO_4
	Co^{2+},Zn^{2+},Ni^{2+},Cr^{3+},Fe^{2+}	↓	苯甲酸铵(pH4);Fe^{3+}先用巯基乙酸还原
	Fe^{3+},Cr^{3+},Ni^{2+},V(Ⅴ),Mo(Ⅵ)	↓	NaF(冰晶石法),pH4.5
	Be^{2+},Mg^{2+},BO_3^{3-}	↓	8-羟基喹啉,乙酸盐缓冲液(pH5)
	PO_4^{3-},AsO_4^{3-},BO_3^{3-},CrO_4^{2-},WO_4^{2-}	↓	8-羟基喹啉,氨水
	MoO_4^{2-},VO_3^-,Ti^{4+}	↓	8-羟基喹啉+氨水+H_2O_2
	Fe^{3+},Ti^{4+},稀土元素,Be^{2+},Zn^{2+},Cu^{2+},Hg^{2+},Hg_2^{2+},Ga^{3+},Bi^{3+},PO_4^{3-}(Na^+,K^+,Rb^+,Cs^+有干扰)	↓(从浓溶液)	HCl(浓),乙醚,HCl(气体)
	Fe^{2+}	↓	盐酸苯肼
	二价阳离子	↓	KI+KIO_3 或 NH_4NO_3 或丁二酸+硫脲(pH7.5)
Ga^{3+}	二价阳离子	↓	氨水,吡啶或丹宁
	In^{3+},Fe^{3+},Ti^{4+}(不能与 Al^{3+},Be^{2+}分离)	液	NaOH
	Al^{3+},Cr^{3+},Mn^{2+},Cd^{2+},Pb^{2+},Bi^{3+},Tl^+,Hg^{2+}(不能与 Zn^{2+},Zr^{4+},In^{3+}分离)	↓	$K_4[Fe(CN)_6]$,HCl
	Al^{3+},In^{3+},Zn^{2+}等(不能与 Sn^{4+},Ti^{4+},Zr^{4+},VO_3^-,Fe^{3+}分离)	↓	铜铁试剂
	Ti^{4+},Zr^{4+},Th^{4+}等	↓	铜铁试剂,$H_2C_2O_4$
	VO_3^-,MoO_4^{2-},WO_4^{2-}	↓	8-羟基喹啉+氨水
In^{3+}	二价阳离子	↓	$BaCO_3$ 或吡啶
	Ga^{3+},Al^{3+},Zr^{4+}	↓	H_2SO_4,Zn

续表

被分离离子	与之分离的离子	分离方式	试剂
Tl^{+}	大多数离子	↓	巯酰胺,酒石酸盐,KCN
	大多数离子(不能与 Cu^{2+},Ag^{+}分离)	↓	HCl(Tl^{3+}预先用 SO_2 还原)
	Ag^{+}	液	$HCl+HNO_3$
	Ga^{3+}, In^{3+}, Mn^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}等	液	氨水+磺基水杨酸铵,Na_2HPO_4
	Ga^{3+},In^{3+},Fe^{3+},Al^{3+},Cr^{3+}	↓	K_2CrO_4,氨水,磺基水杨酸
	Zn^{2+},Cd^{2+},Ni^{2+},Co^{2+},SeO_4^{2-}	↓	K_2CrO_4,氨水
Tl^{3+}	Ga^{3+}	液	SO_2,氨水
Sc^{3+}	大多数离子(不能与部分稀土元素及 Th^{4+} 分离)	↓	$Na_2[SiF_6]$
	稀土元素,Fe^{3+},Mn^{2+},UO_2^{2+},Zn^{2+}等	↓	$Na_2S_2O_3$
	稀土元素	↓	吡啶(pH5.4)
	Th^{4+},稀土元素,Zr^{4+},Ti^{4+},Be^{2+}及三价阳离子(不能与 Y^{3+}分离)	↓	酒石酸,氨水,Na_2CO_3
稀土元素	大多数离子(不能与 Th^{4+},Sc^{3+}分离)	↓	$H_2C_2O_4$(饱和),HCl(0.3mol・L^{-1})
	大多数离子(不能与 Th^{4+},Sc^{3+}分离)	↓	草酸甲酯+HCl
	Nb^{5+},Ta^{5+},Ti^{4+},UO_2^{2+},Zr^{4+}等(不能与 Th^{4+},Sc^{3+}分离)	↓	HF
稀土元素,锕族(三价阳离子)	Sc^{3+}	↓	Na_2SO_4(饱和)
Ce^{3+}	La^{3+},MoO_4^{2-},Y^{3+},Ho^{3+},Er^{3+},Dy^{3+}等(不能与 Th^{4+},Zr^{4+}分离)	↓	$KBrO_3$,KIO_3,HNO_3
	其他稀土元素离子	↓	$(NH_4)_2S_2O_8$,ZnO
第Ⅳ族			
Ge^{4+}	大多数离子	↓	丹宁,(0.25~0.5)mol・L^{-1} H_2SO_4,$(NH_4)_2SO_4$
$Sn^{2+,4+}$	As^{3+},As^{5+},$Sb^{3+,5+}$	↓	$H_2C_2O_4$(或 HF)$+H_2S$
	大多数离子	↓(Sn^{4+})	缓冲液(pH1.5)
	大多数离子(不能与 WO_4^{2-} 分离)	↓	HNO_3(蒸发至小体积)
Pb^{2+}	Cd^{2+},Cu^{2+},Bi^{3+}等	↓	H_2SO_4(蒸干)
	Cd^{2+},Cu^{2+},Bi^{3+}等	↓	K_2CrO_4
	Cd^{2+},Cu^{2+},Bi^{3+}等	↓	NaOH(pH=7~10),$KBrO_3$
	Mn^{2+},Zn^{2+},Ni^{2+},Co^{2+},Cu^{2+},Bi^{3+},Ee^{3+},Cr^{3+},Al^{3+},Ba^{2+}	↓	硫脲
Ti^{4+}	大多数离子(不能与 Be^{2+},Sn^{2+},PO_4^{3-},U^{4+}分离)	↓	铜铁试剂,EDTA 二钠(pH=4.3~7)
	大多数离子(不能与 Be^{2+},Sn^{2+},PO_4^{3-},U^{4+}分离)	↓	铜铁试剂,酒石酸,HCl
	大多数离子(不能与 $Sb^{3+,5+}$,Bi^{3+}分离)	↓	$HCOOH+HCOONH_4$(pH2)
	大多数离子(与 Mn^{2+},Cr^{3+}分离不良)	↓	EDTA 二钠,NH_4Cl,氨水;Be^{2+}和 U^{4+}用 $(NH_4)_2CO_3$ 掩蔽
	Fe^{3+},CO^{2+},Ni^{2+},Zn^{2+}(与 Mn^{2+} 分离不良)	液	酒石酸,氨水,H_2S
	VO_3^-,MoO_4^{2-},PO_4^{3-},Al^{3+},Be^{2+}	↓	NaOH
	Ni^{2+},Co^{2+},Mn^{2+},稀土元素,Fe^{2+}	↓	$(CH_2)_6N_4$,NH_4Cl
	Al^{3+},Zr^{3+},Hf^{4+},Th^{4+},Cr^{3+},Fe^{3+},UO_2^{2+},VO_3^-,Mn^{2+},Be^{2+}	↓	丹宁,$H_2C_2O_4$,NH_4Cl
	Zr^{2+},Th^{4+}	液	水杨酸钠
Zr^{4+},Hf^{4+}	大多数离子(与 Nb^{5+},Ta^{5+},Th^{4+},Fe^{3+}分离不良;不能与 Sn^{4+},Ce^{4+}分离)	↓	Na_2HPO_4 或 Na_2HAsO_4,(1.75~3.5)mol・L^{-1} H_2SO_4,(1~2)mol・L^{-1} HCl,Ti^{4+},Nb^{5+},Ta^{5+}用 H_2O_2 掩蔽

续表

被分离离子	与之分离的离子	分离方式	试剂
Zr^{4+},Hf^{4+}	大多数离子(与 Nb^{5+},Ta^{5+},Th^{4+},Fe^{3+}分离不良;不能与 Sn^{4+},Ce^{4+}分离)	↓	$C_6H_5AsO(OH)_2$,H_2SO_4;Ti^{4+}和 Nb^{5+}用 H_2O_2 掩蔽
	Ti^{4+},Nb^{5+},Ta^{5+}	↓	NH_4Cl,HCl(0.25mol·L^{-1}),丹宁
	大多数离子(不能与四价阳离子分离)	↓	铜铁试剂+H_2SO_4 或 HCl(10%)
	大多数离子(不能与四价阳离子分离)	↓	HCl(<0.6mol·L^{-1}),H_2SeO_3
	Th^{4+},Fe^{3+},稀土元素(Ce 族;三价阳离子)	↓	邻苯二甲酸,HCl(0.3mol·L^{-1})
	Th^{4+},Fe^{3+},Cr^{3+},Ce^{3+},Ti^{4+},Sb^{5+},Bi^{3+},稀土元素等	↓	苦杏仁酸
	Al^{3+},Fe^{3+},稀土元素离子	液	$(NH_3)_2CO_3$
	WO_4^{2-},PO_4^{3-}	↓	Na_2CO_3 或 Na_2O_2(熔融)
Th^{4+}	Fe^{3+},Zr^{4+}等(不能与稀土元素,Sc^{3+},Y^{3+}分离)	↓	HF
	Fe^{3+},Zr^{4+}等(不能与稀土元素,Sc^{3+},Y^{3+}分离)	↓	$H_2C_2O_4$,HCl(0.3mol·L^{-1})
	稀土元素离子(不能与 Zr^{4+},Ti^{4+}分离)	↓	NH_4NO_3,H_2O_2
	稀土元素离子,PO_4^{3-},Sc^{3+}(不能与四价阳离子分离)	↓	(0.5~1)mol·$L^{-1}$$HNO_3$,$KIO_3$
	稀土元素离子,Al^{3+}等	↓	$Na_2S_2O_3$,$(CH_2)_6N_4$,吡啶
	Sc^{3+}	↓	NH_4F
	稀土元素离子(不能与 Zr^{4+}分离)	↓	H_2SO_4(1+9),$C_6H_5AsO(OH)_2$
	稀土元素离子	↓	$Na_4P_2O_7$+HCl(0.3mol·L^{-1})
	Fe^{3+},Al^{3+},稀土元素离子(不能与 Zr^{4+}分离)	液	$(NH_4)_2CO_3$
第V族			
PO_4^{3-}	大多数离子	↓	8-羟基喹啉,EDTA 二钠
	大多数离子(不能与 AsO_4^{3-},WO_4^{2-},VO_3^- 分离;F^-有干扰)	↓	$(NH_4)_2MoO_4$(过量),HNO_3
	MoO_4^{2-},大多数阳离子	↓	$MgCl_2$,氨水,NH_4Cl,柠檬酸或 EDTA 二钠
	MoO_4^{2-},WO_4^{2-},VO_3^- 等	↓	$MgCl_2$+酒石酸
	所有阳离子	液	阳离子交换剂
	所有阳离子	↓	阴离子交换剂
	所有阳离子	↓	Zr^{4+},HCl 或 H_2SO_4(10%)
	除两性元素以外的所有阳离子	液	NaOH
	一价和二价离子	↓	$FeCl_3$,乙酸盐缓冲液(pH=4~5)
As^{3+},AsO_4^{3-}	Sb^{3+},Sb^{5+},Sn^{2+},Sn^{4+}等(不能与 Ge^{4+},MoO_4^{2-},Hg^{2+},Hg_2^{2+},Cu^{2+}分离)	↓	HCl(10mol·L^{-1}),H_2S
	Fe^{3+},Cu^{2+},Pb^{2+},Cr^{3+},MoO_4^{2-},VO_3^-,Ni^{2+},Co^{2+},Sn^{2+},Sb^{3+}	↓	H_3PO_2
As^{3+}	Sn^{4+},Ge^{4+}	↓	HCl,HF,H_2S
	Ge^{4+}	↓	H_2SO_4(0.025mol·L^{-1}),$(NH_4)_2SO_4$(1%),H_2S
AsO_4^{3-}	Sb^{3+},Sb^{5+},Sn^{2+},Sn^{4+}等(不能与 PO_4^{3-}分离)	↓	酒石酸或柠檬酸,Mg^{2+}+氨水+NH_4Cl
Sb^{3+}	大多数离子(不能与 Cu^{2+},Ag^+,Hg_2^{2+},Hg^{2+},Pb^{2+},Bi^{3+},As^{3+},As^{5+},Sb^{3+},Sb^{5+}分离)	↓	NaOH,$Na_2S_2O_4$
	大多数离子(不能与 Bi^{3+},As^{3+},As^{5+}分离)	↓(100℃)①	铜片,HCl(1+4)
Bi^{3+}	Pb^{2+},Cu^{2+},Zn^{2+},Cd^{2+}	↓	HCl 或 HBr,H_2O
	Cd^{2+}	↓	H_2SO_4(1+3),H_2S
	Cu^{2+},Hg^{2+}	↓	$(NH_4)_2CO_3$+氨水

续表

被分离离子	与之分离的离子	分离方式	试剂
Bi^{3+}	Pb^{2+},Cd^{2+},Cu^{2+},Zn^{2+},Al^{3+},Cr^{3+},Fe^{3+},Ni^{2+},Co^{2+},Ba^{2+},Ca^{2+},K^+,Na^+	↓	棓酸,HNO_3(3%)
	Na^+,K^+,Mg^{2+},Ca^{2+},Sr^{2+},Zn^{2+},Cd^{2+},Cu^{2+},Pb^{2+},Hg^{2+},Co^{2+},Ni^{2+}	↓	吡啶(pH4.2)
	大多数离子(不能与四价阳离子分离)	↓	铜铁试剂,HCl(1mol·L^{-1})
V^{5+}(VO_3^-)	UO_2^{2+}	↓	HAc(先将溶液蒸至小体积)
	UO_2^{2+}(不能与 CrO_4^{2-},MoO_4^{2-},PO_4^{3-},WO_4^{2-},AsO_4^{3-} 分离)	↓	$Hg(NO_3)_2$ 或 $Pb(NO_3)_2$
	Fe^{3+},Ti^{4+},Zr^{4+},(不能与 PO_4^{3-},AsO_4^{3-},MoO_4^{2-},CrO_4^{2-},UO_2^{2+},Al^{3+},SiO_3^{2-} 分离)	液	Na_2O_2 或 $Na_2CO_3+KNO_3$(熔融),H_2O(浸提)
	UO_2^{2+}	液	Na_2HPO_4,氨水
Nb^{5+},Ta^{5+}	Zr^{4+},Hf^{4+},Be^{2+},Al^{3+},Fe^{3+},Th^{4+},UO_2^{2+}	↓	$K_2S_2O_7$ 熔融,溶于酒石酸或 $H_2C_2O_4$(pH≥4.5),丹宁或连苯三酚,NH_4Cl
	Zr^{4+}	↓	K_2CO_3(熔融),H_2O(浸提)
Nb^{5+}	Ta^{5+},Sb^{3+},Sn^{4+}(与 Ti^{4+} 分离不良)	↓	酒石酸(pH 为 6.5),8-羟基喹啉
第Ⅵ族			
S^{2-}	$S_2O_3^{2+}$	↓	$CdCO_3$
SeO_3^{2-},TeO_3^{2-}	大多数离子(不能与 Au^{3+}分离)	↓	SO_2,(2~2.5)mol·L^{-1}HCl
	大多数离子(不能与 Au^{3+}分离)	↓	$SnCl_2$,(2~2.5)mol·L^{-1}HCl
	大多数离子(不能与 Au^{3+}分离)	↓	N_2H_4,(0.6~1.2)mol·L^{-1}HCl
	大多数离子(不能与 Au^{3+}分离)	↓	次磷酸盐,HCl(6mol·L^{-1})
TeO_3^{2-}	SeO_3^{2-}	↓	Na_2SO_3
SeO_3^{2-}	TeO_3^{2-}	↓	NH_2OH,HCl(5mol·L^{-1})
	TeO_3^{2-}	↓	N_2H_4,HCl(5.5mol·L^{-1})
Cr^{3+}	Fe^{3+},Ti^{4+},Zr^{4+},Ni^{2+},Co^{2+},Cu^{2+}等(不能与 Al^{3+},AsO_4^{3-},WO_4^{2-},VO_3^-,MoO_4^{2-} 分离)	液	NaOH 或 $Na_2CO_3+KNO_3$(熔融),H_2O(浸提)
MoO_4^{2-}	大多数离子(不能与 WO_4^{2-},VO_3^-,Ti^{4+},UO_2^{2+} 分离)	↓	EDTA 二钠,乙酸盐缓冲液,8-羟基喹啉
	Nb^{5+},Zr^{4+},UO_2^{2+},Cr^{3+},Cu^{2+},Ni^{2+},Ti^{4+},Fe^{3+},WO_4^{2-},ReO_4^-	↓	$(NH_4)_2C_2O_4$,H_2SO_4,pH=2~3,8-羟基喹啉
	大多数离子(不能与 WO_4^{2-},Nb^{5+},Ta^{5+},Pa^{5+}分离)	↓	α-安息香酮肟,H_2SO_4(20%),(CrO_4^{2-},VO_3^- 须先还原)
	VO_3^-,WO_4^{2-}	↓	酒石酸,氨水,H_2S,H_2SO_4,H_2S
	Cu^{2+}等(不能与 VO_3^-,MoO_4^{2-},Cr^{3+},As^{5+} 分离)	↓	$Pb(Ac)_2$,NH_4Ac,HAc
	Sb^{3+}和 Sb^{5+}(大量)等	液	Pb,HCl
	小量 WO_4^{2-},VO_3^-,PO_4^{3-},AsO_4^{3-},,Sb^{3+},Sb^{5+},Fe^{3+}(Pb^{2+}有干扰)	液	Fe^{3+},氨水
WO_4^{2-}	PO_4^{3-} 等(不能与 Si^{4+},Nb^{5+},Ta^{5+}分离)	↓	HNO_3,辛可宁或丹宁
	大多数离子	↓	α-安息香酮肟
	大多数离子(不能与 MoO_4^{2-},CrO_4^{2-},VO_3^-,PO_4^{3-} 分离)	液	Na_2CO_3(熔融),H_2O(浸提),$MgSO_4$+氨水+NH_4Cl
	Nb^{5+},Ta^{5+}	液	丹宁
	大多数离子(不能与 MoO_4^{2-},Ti^{4+},VO_3^- 分离)	↓	HAc(pH3.6),EDTA,8-羟基喹啉
UO_2^{2+}	Fe^{3+},Al^{3+},Ti^{4+} 等(不能与 Zr^{4+},Th^{4+} 分离)	液	$(NH_4)_2CO_3$ 或$(NH_4)_2S+(NH_4)_2CO_3$ 或$(NH_4)_2S$+酒石酸盐
	Ca^{2+}等	↓	$(CH_2)_6N_4$,H_2S
	Th^{4+},稀土元素,Al^{3+},Fe^{3+},Zr^{4+},V^{4+},Bi^{3+},PO_4^{3-} 二价阳离子等(不能与(Be^{2+},Ti^{4+}分离)	↓	HAc,EDTA 二钠,NH_4Ac(pH5.3)8-羟基喹啉

续表

被分离离子	与之分离的离子	分离方式	试剂
UO_2^{2+}	VO_3^-,Fe^{3+},Ti^{4+},Zr^{4+},U^{4+}	液	H_2SO_4,铜铁试剂
U^{4+}	大多数离子(不能与 Th^{4+},稀土元素分离)	↓	HF
	大多数离子(不能与 Th^{4+},Zr^{4+}分离)	↓	$H_4P_2O_7$,HNO_3
	Al^{3+},Cr^{3+},Mn^{2+},PO_4^{3-},UO_2^{2+}	↓	H_2SO_4,铜铁试剂
第Ⅶ族			
F^-	Cl^-,Br^-,I^-等(不能与 PO_4^{3-},CrO_4^{2-},SO_4^{2-}分离)	↓	Ca^{2+}
Cl^-,Br^-	大多数离子(不能与 CN^-,SCN^-分离;Sb^{3+},Sn^{2+},Pt^{4+},Cr^{3+},Hg^{2+}有干扰)	↓	$AgNO_3$,HNO_3、
Br^-,I^-	Cl^-	液	$Ag_4[Fe(CN)_6]$
I^-	Cl^-,Br^-	↓	Pd^{2+}
Mn^{2+}	大多数离子	↓	HNO_3,$KClO_3$
	Fe^{3+},Al^{3+}	液	氨水,NH_4Cl
	Zn^{2+}	液	HAc 或 HCOOH,H_2S
	VO_3^-,MoO_4^{2-}	↓	NaOH,Na_2O_2
	Cr^{3+}	↓	NaOH,$K_2S_2O_8$
第Ⅷ族			
Fe^{3+}	Al^{3+},Be^{2+},Ti^{4+},Zr^{4+},Nb^{5+},Ta^{5+},VO_3^-,PO_4^{3-}等	↓	酒石酸铵,$(NH_4)_2S$
	VO_3^-,WO_4^{2-},MoO_4^{2-},AsO_4^{3-},Al^{3+},PO_4^{3-}	↓	NaOH
	Zn^{2+},Mn^{2+},Ni^{2+},Co^{2+}	↓	$BaCO_3$ 或 NaAc 或硫脲
Co^{2+}	Ni^{2+},Zn^{2+},Mn^{2+}	↓	KNO_2,HAc(pH≈3)
	Fe^{3+},Ti^{4+},Zr^{4+},Hf^{4+}	液	Na_2HPO_4(pH3.5)
	大多数离子	↓	1-亚硝基-2-萘酚
Ni^{2+}	大多数离子(不能与 Pd^{2+},Fe^{2+},Pt^{4+},Au^{3+}分离)	↓	丁二酮肟
	三价和四价阳离子	液	氨水
Pt 金属	In^{3+},Cu^{2+},Zn^{2+},Ni^{2+},Co^{2+},Cr^{3+},Fe^{3+}等(不能与 Pd^{2+}分离)	液	$NaNO_2$,NaOH 或 Na_2CO_3(pH10)
	Au^{3+}	液	$NaNO_2$(pH8),或 SO_2,或 $N_2H_4 \cdot HCl$,或 $H_2C_2O_4$ 或苯二酚+HCl(1.2mol·L^{-1})
	Pd^{2+},Rh^{3+},Ir^{4+}	↓	$KBrO_3$(pH8)
	Pd^{2+}	↓	丁二酮肟
	Rh^{4+}	↓	$TiCl_3$
	Pt^{4+},Ir^{4+}	↓	NH_4Cl
Pt^{4+},Pd^{2+}	常用金属离子	↓	$H_2C_2O_4$,H_2SO_4
Pt^{4+},Ir^{4+}	Rh^{3+},Pd^{2+}(与 Os^{4+},Ru^{4+},Ru^{3+},Ir^{3+}分离较差)	↓	NH_4Cl
Ir^{4+}	Pt^{4+},Pd^{2+},Rh^{3+}(不能与贵金属离子分离)	液	HCl,NaH_2PO_2,Hg^{2+}
	Pt^{4+},Pd^{2+},Rh^{3+}(不能与贵金属离子分离)	液	$TiCl_3$

① 为大量样品中微量组分(1mg～2mg)的分离法。

第二节　共沉淀分离法

共沉淀现象是指某一物质在其离子积尚未超过溶度积或处于过饱和亚稳定状态等可溶条件时，在溶液中被主体沉淀带下来并一齐沉淀的现象，主体沉淀称为载体，或称搜集剂（捕集剂）、共沉淀剂。

在重量分析中，共沉淀现象是玷污沉淀的主要因素，应尽力减少其影响。但共沉淀现象

也可作为痕量组分的有效富集方法之一。

根据共沉淀剂的不同，共沉淀分离法可分为无机共沉淀和有机共沉淀两类。

一、无机共沉淀

无机共沉淀大体可分为如下几类。

（1）表面吸附　沉淀表面的离子电荷未达到平衡而吸引溶液中异电荷离子所引起的共沉淀现象，有一定的选择性，随着溶液温度升高，吸附的离子将减少，如氢氧化物共沉淀剂的吸附作用。

（2）吸留现象　沉淀速度过快使沉淀颗粒表面的杂质离子来不及被构晶离子取代即被随着沉淀上来的离子所覆盖而留在沉淀内部的共沉淀现象，用陈化方法可减少吸留现象。

（3）生成混晶或固溶体　与共沉淀剂离子半径及电荷相近的其他离子取代其构晶离子而生成沉淀的现象。

（4）形成晶核所引起的共沉淀　如金属单质的共沉淀作用。

（5）形成新的化合物　溶液中微量组分与载体形成一种新的难溶化合物而被载带（硫化物共沉淀多属此类），若形成化合物的两种离子具有相反的酸碱性质则更易形成此类化合物。$Fe(OH)_3$ 沉淀载带 As(Ⅴ)即为此例，其依据是在平衡时溶液中砷的浓度恰等于饱和砷酸铁溶液中的砷浓度。常用的无机共沉淀剂见表 1-18，用无机共沉淀剂分离的元素和离子见表 1-19。

表 1-18　常用的无机共沉淀剂[1]

方式	载　体	沉淀条件	共沉淀离子	备　　注
吸附共沉淀	$MnO(OH)_2$	稀 HNO_3+$MnSO_4$ 或 $Mn(NO_3)_2$ + $KMnO_4$	Fe^{3+}，Al^{3+}，Cr^{3+}，Au^{3+}，Tl^{3+}，Sb(Ⅳ，Ⅴ)，Bi^{3+}，Th^{4+}，Sn(Ⅳ)，Mo(Ⅵ)	纯铜与纯铝中微量锑的测定
	$Fe(OH)_3$	NH_3-NH_4Cl	Mg^{2+}，Mn^{2+}，Co^{2+}，Ni^{2+}，Zn^{2+}，Cd^{2+}，Al^{3+}，Tl^{3+}，Cr^{3+}，Bi^{3+}，Th^{4+}，Ti(Ⅳ)，Zr(Ⅳ)，Ge(Ⅳ)，Sn(Ⅳ)，Se(Ⅳ，Ⅵ)，Te(Ⅳ，Ⅵ)，As(Ⅴ)，V(Ⅴ)，Mo(Ⅵ)，W(Ⅵ)，U(Ⅵ)，贵金属	纯金属中锡、铝、铋的测定可富集 $0.1\mu g \cdot L^{-1}$V，测定矿石中微量的钒与钨
	$Al(OH)_3$	NH_3-NH_4Cl	Be^{2+}，Co^{2+}，Ni^{2+}，Zn^{2+}，Cr^{3+}，Fe^{3+}，La^{3+}，Eu^{3+}，Ga^{3+}，Bi^{3+}，Ti(Ⅳ)，Zr(Ⅳ)，Hf(Ⅳ)，Ge(Ⅳ)，Sn(Ⅳ)，V(Ⅴ)，Nb(Ⅴ)，Mo(Ⅵ)，W(Ⅵ)，U(Ⅵ)，贵金属	测定纯金属中微量铁与钛，可富集 $1\mu g \cdot L^{-1}$Ti
	PbS	$(NH_4)_2S$	Au^{+}，Au^{3+}等	可富集海水中金，$1\mu g \cdot t^{-1}$
	HgS	微酸性通 H_2S	Pb^{2+}	测定自来水中微量 Pb
	As	1＋1HCl，次磷酸钠	Se(Ⅵ)，Te(Ⅵ)	矿石，纯金属分析
	$Th(CO_3)_2$ 或 CaC_2O_4	酸性溶液	稀土离子	测定矿石中微量稀土
混晶共沉淀	$BaSO_4$	微酸性溶液	Ra^{2+}，Sr^{2+}，Pb^{2+}，Be^{2+}	测 Ra 时可用 $BaSO_4$-$PbSO_4$ 双载体
	$NaK_2Co(NO_2)_6$	酸性溶液	Rb^{+}，Cs^{+}	
	Ca_2CO_4	微酸性溶液	稀土离子	
	LaF_3 或 CaF_2	酸性溶液	Th^{4+}	

表 1-19 元素和离子的共沉淀分离法(用无机共沉淀剂)

被共沉淀离子	共沉淀剂	共沉淀条件	备注
Ag^+	Te	$2mol \cdot L^{-1}$ HCl,$SnCl_2$	与Fe^{3+},Ni^{2+},Co^{2+},As^{3+},Pb^{2+}等分离，用于测定植物灰、硅酸盐等试样中的Ag
	Hg	氨性溶液	与Cu^{2+},Fe^{3+}分离
	$Fe(OH)_3$	莫尔盐 pH=8～8.5	测黄铜中Ag
Al^{3+}	$Fe(OH)_3$或$Zr(OH)_4$	pH=7～7.5	与Mg^{2+},碱土族元素分离
$As^{3+,5+}$	$MnO_2 \cdot H_2O$	$MnSO_4$+$KMnO_4$加热	
Au^{3+}	Te	HCl,$SnCl_2$(或SO_2)	从Fe^{3+},Cu^{2+},Pb^{2+}等分离痕量Au^{3+};铂族元素,Ag^+,Hg^{2+}一起共沉淀
Au^{3+}, Pt^{4+}, Pd^{2+}	As(As_2O_3+次亚磷酸钠)	$6mol \cdot L^{-1}$ HCl,$CuSO_4$(催化)	富集和分离矿石中微量Au,Pt,Pd
Ba^{2+}	$PbSO_4$	介质中有乙酸铵存在共沉淀效果更好	成共晶
Be^{2+}	$AlPO_4$或$FePO_4$,$Ca_3(PO_4)_2$	pH4.4(酚红酸性)或pH8,EDTA	适于与Ca^{2+},Mg^{2+}分离;分析生物材料中的Be
	$Ti_3(PO_4)$或$Mn_3(PO_4)_2$	EDTA存在下	
	$Fe(OH)_3$	pH=6～7或pH11和EDTA	
Bi^{3+}	$Al(OH)_3$或$Fe(OH)_3$	最适pH8.2	Bi^{3+}的含量在$(2\sim0.5)\times10^{-5}$
	CuS	$(0.1\sim0.3)mol \cdot L^{-1}$酸度	
	HgS	pH=2～3	Cd^{2+}和Pb^{2+}一起沉淀
	NiS	pH10(氨性)	
Cd^{2+}	HgS	pH=3～4	测铜和镍中小量Cd
		pH=2～4酒石酸(掩蔽)	测钨镍合金中的Cd
	CuS	pH3,柠檬酸钠	测湿法灰化后的有机物中的Cd
Co^{2+}	ZnS	pH2.5	
	$Al(OH)_3$	pH=7.4～9.0	
Cr^{3+}	$Al(OH)_3$	$NH_2OH \cdot HCl$,氨水	Cr^{3+}与Fe^{3+},Mn^{2+}分离
Fe^{3+}	CdS	适于含柠檬酸盐,酒石酸盐,焦磷酸盐的介质	
Ga^{3+}	$Al(OH)_3$或$Fe(OH)_3$	氨性溶液	从海水中富集Ga^{3+}
	HgS,CuS或CdS	酸性溶液	共沉淀不完全
	$Ca_3(PO_4)_2$	pH=6～9, $0.05mol \cdot L^{-1}$ NH_4NO_3或pH=5～7.5, $5mol \cdot L^{-1}$ NH_4NO_3	与Zn^{2+}一起沉淀
		pH7.5,$5mol \cdot L^{-1}$ NH_4NO_3	Zn^{2+}不沉淀
Ge^{4+}	$Fe(OH)_3$或$Al(OH)_3$	氨性溶液(Fe^{3+}:Ge^{4+}=25:1)	
Hg^{2+}	CuS或CdS或AS_2S_5	用H_2S析出HgS	CdS:$2.5\mu g \cdot L^{-1}$Hg(回收98%) CuS:$0.02\mu g \cdot L^{-1}$Hg
In^{3+}	CuS,CdS或HgS	$0.6mol \cdot L^{-1}$酸度	
	CoS	pH=7～8,酒石酸	测金属Ga中In
	$Fe(OH)_3$	氨性溶液	
	ZnO悬浮体	弱碱性	回收锌合金中$(1\sim10)\mu g$ In
MoO_4^{2-}	$MnO_2 \cdot H_2O$或MnO_2	NaOCl存在,pH<4	与Cu^{2+}分离
	$Fe(OH)_3$	pH=3.5～4	Mo和Re分离
	Sb_2S_5	酒石酸介质	从W中分离Mo
Ni^{2+}	FeS	Fe^{2+}+$(NH_4)_2S$	富集海水中痕量Ni
Nb^{5+}和Ta^{5+}	Ti^{4+}	$6mol \cdot L^{-1}$ HCl,次磷酸钠	许多元素中分离Nb,Zr,Th
	亚硒酸	酒石酸存在	从Zr分离Nb
	硅酸	pH8,草酸和EDTA存在	测定矿石中微量Nb,Ta
	Ti^{4+}	$n_{Nb}:n_{Ta}>1:3$	
	Sn^{2+}或Sn^{4+}	$n_{Nb}:n_{Ta}=1:30$	沉淀Nb
	MnO_2	H_2SO_4介质,$MnSO_4$,过氧二硫酸铵	从含Ti,W,Mo,Cr矿中分离
Pb^{2+}	$BaCrO_4$	pH为7,NH_4ClO_4	富集Ni^{2+},Mg^{2+},Zn^{2+},Ag^+等及纯金属中痕量Pb

续表

被共沉淀离子	共沉淀剂	共沉淀条件	备注
Po	Te	HCl 介质，次亚磷酸钠(或 $SnCl_2$，硫酸肼)	
铂族金属	Te	TeO_3^{2-}，3mol·L^{-1} HCl，$SnCl_2$	Pd^{2+}与几乎所有常见金属分离(Ag，Au 一起沉淀)
	Se	1mol·L^{-1} H_2SO_4(煮沸)，Se，Na_2SO_3(含 15mg Se 的亚硒酸盐)	共沉淀 Pd^{2+}(100%)，Pt^{4+}(95%)，Ir^{4+}(10%)，Ru^{3+}和 Ru^{4+}(7%)，Rh^{3+}(1%)；选择性比 Te 好
	CuS	(1～3)mol·L^{-1} HCl，H_2S 或硫代乙酰胺	
	PbS	0.1mol·L^{-1} HCl(80℃)，H_2S(含 100mg Pb^{2+})	共沉淀 Pd^{2+}(99%)，Pt^{4+}(91%)，Ru^{3+}(20%)，Ir^{4+}(11%)，Rh^{3+}(5%)
		加压下	Ru^{3+}(99%)，Ir^{4+}(99%)，Rh^{3+}(61%)
	$Fe(OH)_3$	pH=4.8～10.5	Ru^{3+}，Ru^{4+}共沉淀。Ru^{6+}，Ru^{7+}，Ru^{8+}完全不沉淀；但如用浓氨水，2mol·L^{-1}氨水或乙酸钠使产生 $Fe(OH)_3$，则对 Ru^{3+}和 Ru^{4+}沉淀亦不完全，对 Pt^{4+}，Ir^{4+}和 Pd^{2+}亦类似
	$Fe(OH)_3$	pH=7～8($NaHCO_3$)，$KBrO_3$	共沉淀 Rh^{3+}(94%)，Pd^{2+}(96%)，Ir^{4+}(27%)，Pt^{4+}(2%)
	$Ni(OH)_2$	pH=7～8($NaHCO_3$)，$KBrO_3$	共沉淀 Rh^{3+}(96%)，Pd^{2+}(96%)，Ir^{4+}(44%)，Pt^{4+}(2%)
	硫脲＋四氯化锇	H_2SO_4-H_3PO_4	富集 Pt^{4+}，Pd^{2+}，Rh^{3+}，Ir^{4+}
Ra^{2+}	$BaSO_4$	(1) 0.05mol·L^{-1} H_2SO_4 热溶液(缓冲至 pH3)，滴加 0.1mol·L^{-1} $BaCl_2$(微过量) (2) 用氨基磺酸均相沉淀	
	$Ba(NO_3)_2$	$Ba(NO_3)_2$ 在 80%HNO_3 中	
Re^{7+}(ReO_4^-)	$[(C_6H_5)_4As]ClO_4$	酸性，中性或碱性溶液	与 MoO_4^{2-} 分离
	As_2S_3	(4～7)mol·L^{-1} HCl，用 H_2S 沉淀	
	胶态 S	酸性液，$S_2O_3^{2-}$	
Sc^{3+}	酒石酸钇铵	热的氨性介质	
Sc^{4+}	$La(NO_3)_3$+$MgCl_2$	强碱性	
Se^{4+}	Au 或 As 等	HCl 溶液，次亚磷酸钠	
	$Fe(OH)_3$	pH=6.0～6.7 或 pH=4～6	
Sn^{4+}	$Be(OH)_2$	$BeSO_4$+氨水	与大量铜分离，用苯芴酮法测铜丝中 Sn
	$Fe(OH)_3$+$Al(OH)_3$	氨水，$m_{Fe^{3+}}:m_{Al^{3+}}$=5+10	从金属 Ni，Cu，Zn 中分离
Tc^{7+}	CuS	0.3mol·L^{-1} HCl	
TeO_3^{2-}，TeO_4^{2-}	Se	HCl 溶液，次磷酸钠(或 SO_2 水溶液或抗坏血酸，盐酸肼在约 100℃)	
	$Fe(OH)_3$	pH=9.4～9.7	与 Se^{4+}分离
		pH=6.0～9.7	与 Se^{4+}分离
Ti^{4+}	$Fe(OH)_3$	NaOH 溶液	与 VO_3^-，MoO_4^{2-}，CrO_4^{2-}，PO_4^{3-}分离
	$Zr_3(PO_4)_4$	(2～3)mol·L^{-1}酸	
	$Zr_3(AsO_4)_4$	1mol·L^{-1} HCl 或 5%H_2SO_4 溶液	与 Fe，Ni，Mo，V，Cr 分离
Tl^{3+}	$Fe(OH)_3$	氨性溶液	
	$MnO_2\cdot 2H_2O$	$m_{Th}:m_{Mn}$=1:10(3.4μg·ml^{-1} Tl) 或 $m_{Th}:m_{Mn}$=1:100(0.34μg·ml^{-1} Tl)	测铅中的 Tl 和 Sb(Au 干扰)

续表

被共沉淀离子	共沉淀剂	共沉淀条件	备注
Tl^{3+}	$2Pb(NO_3)_2 \cdot 11CS(NH_2)_2$	$1mol \cdot L^{-1}$ HNO_3，Pb^{2+}和硫脲（两者均大过量）	
	对二甲氨基偶氮苯+甲基橙($TlCl_3$)	$0.2mol \cdot L^{-1}$ HCl	Sb^{5+}，Au^{3+}，MoO_4^{2-}，WO_4^{2-}及Fe^{3+}(部分)一起沉淀；Tl^{+}不沉淀
Tl^{+}	AgI	pH=2～3(HNO_3)或pH=4.7～6.8(乙酸缓冲液)或柠檬酸盐(pH=9～10)	
VO_3^-	$Fe(OH)_3$	pH=6～7(pH<7.5)	Cr^{3+}，MoO_4^{2-}，Ti^{4+}，Sn^{4+}一起沉淀
	MnO_2或SiO	pH7至15%HCl	
	铜铁试剂铁	pH7至15%HCl	富集海水中V和测定铬中V
WO_4^{2-}	$Fe(OH)_3$	pH=5～8	与ReO_4^-分离，从海水中富集W，测含Mo产品中W，用$Al(OH)_3$亦类似
Ce^{3+}	草酸镧	热草酸溶液+NH_3	
	草酸铀(Ⅳ)	热草酸溶液+NH_3	
Ce^{3+}及其他镧系元素	LaF_3	HF介质	从Pu^{6+}及高合金钢，导热合金中分离
	氟化钍	HF介质	
各种稀土元素	CaF_2	HF介质	从Ta^{5+}，Hf^{4+}，Pu^{5+}分离；测定高合金钢中的铈等
	CeF_3	HF介质	从铀分离
	YF_3	HF介质	测定锆及其合金中的稀土元素
	草酸钍	热$H_2C_2O_4$溶液+氨水	从Be^{2+}和Mg^{2+}中分离
Sc，Y和镧系元素	CaC_2O_4	热$H_2C_2O_4$溶液+氨水	测定矿物中的稀土元素及测定铁基合金中的Ce，检定矿物和海水中的Sc及海水沉积中的Ce
Pm^{3+}	草酸钕	热$H_2C_2O_4$溶液+氨水	测定环保试样中的Pm^{147}
Y以外的稀土元素	$K_2CrO_4+BaCl_2$	pH=6.0～6.2(HAc-Ac^-缓冲液)	Y与其他稀土元素分离
UO_2^{2+}	$AlPO_4$	pH=5～6	从天然水，海水中分离(稀土元素部分沉淀)
	$Fe(OH)_3$	pH=6～7	从海水，天然水，废水，碳酸岩，硅酸盐，玻璃，有机物等中分离
	$Al(OH)_3$	pH=6～7	从天然水和废水中分离
	$Ca(OH)_2$	pH=6～7	从溶液中分离U
Th^{4+}	LaF_3	HF，NH_4F	U金属，U合金和U化合物，Pu合金和Th矿分析
	$Fe(OH)_3$	pH=5.5～6	从海水，合金，溶液分离
	$BaSO_4$	强酸性溶液	测生物试样和岩石中Th
	CaC_2O_4	pH=0.6～2.0或$0.2mol \cdot L^{-1}$ HCl	测矿岩和天然磷酸盐中Th
	$Ce(IO_3)_4$	硝酸高铈铵，碘酸钾，(0.5～1.0)$mol \cdot L^{-1}$ HNO_3	与Se^{4+}分离
$Pu^{3+,4+}$，$Np^{3+,4+}$	LaF_3	HF，$NH_2OH \cdot HCl$	核反应燃料，废液，土壤，雨水等分析
	$Ca_3(PO_4)_2$	氨性介质	从尿分离Pu
Pa^{5+}	MnO_2	HNO_3	从照射过的Th分离大量Pa^{233}
	铌-丹宁酸	pH5，EDTA	

二、有机共沉淀

有机共沉淀一般分为以下几类。

(1) 形成螯合物进行共沉淀　微量组分先与螯合剂螯合，再以螯合物形式进入载体而共沉淀，如Sc-偶氮胂Ⅰ-二苯胍体系。

(2) 形成离子缔合物进行共沉淀　微量组分以络阴离子存在而与大阳离子（如甲基紫

等）缔合成微溶的金属离子缔合物而析出，如 In-Cl^--次甲基蓝体系。

(3) 利用大分子胶体的凝聚作用进行共沉淀　利用丹宁、动物胶等本身易带正电荷的有机试剂吸附阴离子胶体而使被分离元素共沉淀下来。

(4)“惰性”共沉淀剂　共沉淀剂不与共沉淀物发生任何作用，在它沉淀时引起被分离离子的随后析出。如 Bi-4，5-二羟基荧光黄-萘体系。

有机共沉淀剂的分离选择性高，在共沉淀过程中几乎不吸附不相干的离子，分离效果好，且所得沉淀中有机部分一般都可以灼烧除去，可以得很好的分离效果。

利用有机共沉淀剂富集元素，按被共沉淀化合物不同分类，见表 1-20，各类型有机共沉淀见表 1-21～表 1-25。

表 1-20　元素的共沉淀化合物及共沉淀剂的类型

共沉淀类型编号	被共沉淀化合物	共沉淀剂	备　注
Ⅰ	被沉淀金属的络阴离子与有机阳离子所成的盐〔$Me(X)_n$〕〔CAT〕	(1) (CAT)X (2) (CAT)(AN) (3) 惰性共沉淀剂	参见表 1-21
Ⅱ	被沉淀金属的阳离子与有机阴离子所成的盐 (1) Me(AN) (2) (MeY)(AN)	(1) NH_4(AN) (2) (CAT)(AN) (3) 惰性共沉淀剂	参见表 1-21
Ⅲ	被沉淀金属的螯合物与有机阳离子所成的盐(MeR)(CAT)	(1) (CAT)R (2) (CAT)(AN) (3) 惰性共沉淀剂	最常用的有机阳离子是甲基紫和结晶紫；参见表 1-23
Ⅳ	被沉淀金属的螯合物 MeR	(1) 惰性共沉淀剂 (2) 试剂的沉淀	见表 1-24
Ⅴ	胶态化合物（被沉淀金属的丹宁盐）	(丹宁)(CAT)	参见表 1-25

本表符号的含义：
Me——被沉淀金属；
X——SCN^-、I^-、Br^-、Cl^-、NO_3^-等；
Y——吡啶，1，10-二氮菲等中性络合剂；
R——有机试剂（络合剂）；
CAT——有机阳离子（如甲基紫、结晶紫、亚甲基蓝等）；
AN——有机阴离子。

表 1-21　成络阴离子的共沉淀（Ⅰ型）

沉淀形式	共沉淀剂	被共沉淀的元素(离子)
被沉淀元素成硫氰酸盐络阴离子	甲基紫硫氰酸盐	Cu^{2+}，Zn^{2+}，MoO_4^{2-}，UO_2^{2+}，Co^{2+}
	丁基罗丹明硫氰酸盐	VO_3^-，MoO_4^{2-}，WO_4^{2-}
	二苯胍硫氰酸盐	Nb^{5+}，Bi^{3+}，ReO_4^-，Fe^{3+}，Co^{2+}
	孔雀绿硫氰酸盐	Co^{2+}
被沉淀元素成碘络阴离子	甲基紫碘化物	Cu^{2+}，Cd^{2+}，Hg^{2+}，In^{3+}，Pb^{2+}，Sb^{3+}，Sb^{5+}，Bi^{3+}
	二苯胍碘化物	Tl^{3+}
被沉淀元素成溴络阴离子	二氨基偶氮苯溴化物	Tl^{3+}
被沉淀元素成氯络阴离子	对二甲氨基偶氮苯和甲基橙的盐	Tl^{3+}，Au^{3+}，Sb^{5+}
	对氨蒽蓝氯化物	Ga^{3+}，Pa^{5+}，Au^{3+}，Tl^{3+}
被沉淀元素成其他络合物	丁基罗丹明硝酸盐	$[Pu(NO_3)_6]^{2-}$
	1,8-二氨基萘草酸盐	$[Am(C_2O_4)_m]^{2-}$

表 1-22 成络阳离子的共沉淀(Ⅱ型)

共沉淀剂	被共沉淀的元素①(或络阳离子)
二苦胺铵	K,Rb,Cs
二苦胺四甲基铵	Cs
四苯硼酸铵	K
甲基橙、乙二胺	Tl(Ⅰ)(1,10-二氮菲)
酚酞	Fe(Ⅱ)(1,10-二氮菲)与β-萘磺酸阴离子
萘	Fe(Ⅱ)(4,7-二苯基-1,10-二氮菲)与 ClO_4^-

① 除用罗马字注明者外,均为一般价态。

表 1-23 络合剂阴离子和有机阳离子①所成沉淀对螯合物的共沉淀(Ⅲ型)

络合剂	被共沉淀的元素②	络合剂	被共沉淀的元素②
偶氮胂Ⅰ	Sc,稀土元素,Am,Pu Cm,Pa,U(Ⅵ)	芪偶氮	稀土元素,W〔Ⅵ〕,Pu
		铬黑 T	Cr〔Ⅲ),Am
偶氮胂Ⅱ	Pa,Cm	2,7-二氯铬变酸	Ti〔Ⅳ〕
偶氮胂Ⅲ	Th,Cm,Pa	亚硝基-R 盐	Co
4-二甲胺偶氮苯-4′-胂酸	Zr,Hf	苯磺偶氮	Eu,Ce〔Ⅲ〕,Sr,Pu

① 有机阳离子指甲基紫、结晶紫等。

② 除用罗马字注明者外,均为一般价态。

表 1-24 螯合物与惰性共沉淀剂的共沉淀(Ⅳ型)

试剂	共沉淀剂	被共沉淀元素①
双硫腙	2,4-二硝基苯胺	Cu,Au,Ag,Zn,In,Sn(Ⅱ),Pb,Co,Ni
双硫腙	酚酞	Ag,Cd,Co,Ni
二乙基氨荒酸钠	二苯胍	Cu
8-羟基喹啉	2,4-二硝基苯胺	UO_2^{2+}
8-羟基喹啉	酚酞	Ag,Cd,Co,Ni,UO_2^{2+}
8-羟基喹啉	β-萘酚	Ag,Cd,Co,Ni,UO_2^{2+}
8-羟基喹啉	对硝基甲苯	Ag,Cd,Ni
巯乙酸-2-萘胺	酚酞	Ag,Cd
2-糠偶酰二肟	2,4-二硝基苯胺	Ni
2-糠偶酰二肟	萘	Ni
偶氮胂Ⅲ(与有机阴离子)	二苯胺	UO_2^{2+}
N-苯甲酰苯胲	酚酞	Sn

① 除用罗马字注明的外,均为一般价态。

表 1-25 成胶态化合物的共沉淀(Ⅴ型)

共沉淀剂	被共沉淀元素①
甲基紫丹宁盐	Be,Ge,Ti,Sn,Zr,Hf,Nb,Ta,Th,MoO_4^{2-},WO_4^{2-},UO_2^{2+}
亚甲蓝丹宁盐	Nb,W(Ⅵ)
丁基罗丹明丹宁盐	Ge
对氮蒽蓝丹宁盐	Ge,Pa
丹宁+明胶	Ca,Ba,Ru,Pb,UO_2^{2+}

① 除用罗马字注明的外,均为一般价态。

参考文献

1 王应玮,梁树权. 分析化学中的分离方法. 北京:科学出版社,1988

第二章　溶剂萃取分离法

第一节　概　　述

溶剂萃取分离法是将一种溶剂(如有机溶剂)加入被测溶液(通常为水相)中,利用被测组分在该两相中的分配不同而进入有机相,其他组分仍留在原溶液中,而达到分离的目的。若使物质由有机相回至水相,则称为反萃取。

一、分配系数

在一定的温度下,物质 A 在互不相溶的两种溶剂中达到分配平衡时在两相中的活度之比值为常数,即为分配定律。

$$A_{水} \longrightarrow A_{有}$$

$$K_D = \frac{\alpha_{A有}}{\alpha_{A水}}$$

式中　$\alpha_{A水}$——物质 A 在水相中的平衡活度;

$\alpha_{A有}$——物质 A 在有机相中的平衡活度;

K_D——分配系数,与溶质、溶剂的特性及温度有关。

严格而言,只有当溶质 A 在水溶液中的浓度很小、在两相中的存在形式相同且没有离解、缔合等副反应存在时,K_D 在一定温度下才是常数,而与溶质在整个体系中的总浓度无关。在分析工作中,溶质常以浓度表示,则 K_D 与溶质在两相中的浓度 $[A_{水}]$、$[A_{有}]$ 的关系为

$$K_D = \frac{\alpha_{有}}{\alpha_{水}} = \frac{\gamma_{有}}{\gamma_{水}} \frac{[A]_{有}}{[A]_{水}}$$

若体系中同时有组分 A、B……等都能在两相中发生分配作用,则分配系数 $K_{D(A)}$、$K_{D(B)}$……等值并不因其他组分的存在而有所改变。

二、分　配　比

在实际分析工作中,溶质在溶液中往往因参与其他化学过程(如络合平衡、酸碱平衡等)而以不同的形态(离子或分子)同时存在,分配定律就不适用,以分配比(D 或 K)来表示溶质在两相中的分配更具实际意义。

$$D = \frac{\text{有机相中溶质 A 的各化学形态的总浓度}}{\text{水相中溶质 A 的各化学形态的总浓度}} = \frac{\Sigma\ [A]_{有}}{\Sigma\ [A]_{水}} = \frac{c_{(A)有}}{c_{(A)水}}$$

式中 $[A]_{有}$ 和 $[A]_{水}$ 分别代表溶质 A 在有机相和水相中的不同化学形态的平衡浓度。

三、分离系数(分离因数)

当同一体系中有溶质 A 和 B,其分配比分别为 D_A 和 D_B,两数的比值称为分离系数(β)。

$$\beta = \frac{D_A}{D_B} = \frac{c_{(A)有}/c_{(A)水}}{c_{(B)有}/c_{(B)水}} = \frac{c_{(A)有}/c_{(B)有}}{c_{(A)水}/c_{(B)水}}$$

$\beta = 1$,即 $D_A = D_B$,表明 A 和 B 不能分离。

$\beta>1$，即 $D_A>D_B$，表明 A 和 B 可分离，而 β 值越大，分离效果越好。
$\beta<1$，即 $D_A<D_B$，表明 A 和 B 可分离，而 β 值越小，分离效果越好。

在形成金属螯合物的体系中，两种金属 M、N 的分配比主要决定于金属螯合物的稳定常数（K_{MR_n}和 K_{NR_n}）及所形成螯合物在有机相中的溶解度（S_{MR_n}和 S_{NR_n}），在选定的螯合剂和溶剂的萃取体系中，两种金属离子的分离系数为

$$\beta=\frac{D_1}{D_2}=\frac{K_{MR_n}S_{MR_n}}{K_{NR_n}S_{NR_n}}$$

故两种金属离子萃取分离的情况不仅取决于它们所形成的螯合物稳定性的差异，而且也取决于它们所形成的螯合物在有机相中的相对溶解度的差异。

四、萃取率（E）

在用有机溶剂萃取水溶液中的物质 A 时，如水溶液的体积为 $V_水$，有机溶剂的体积为 $V_有$ 时，则萃取率 E 为

$$E=\frac{\text{A 在有机溶剂中的含量}}{\text{A 的总量}}\times 100\%$$

$$=\frac{c_{(A)有}V_有}{c_{(A)有}V_有+c_{(A)水}V_水}\times 100\%$$

$$=\frac{D}{D+V_有/V_水}\times 100\%$$

若用等体积溶剂萃取，$V_水=V_有$，则

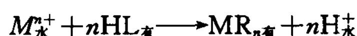
$$E=\frac{D}{D+1}\times 100\%$$

可见，萃取率由分配比 D 和体积比 $V_水/V_有$ 所决定，D 越大，$V_水/V_有$ 越小则萃取率越高。如果固定分配比 D 而改变体积比 $V_水/V_有$，虽也可提高萃取率，但收效不显著，且因有机溶剂的体积增大使溶质在有机相中的浓度降低而不利于进一步分离和测定。宜采用小体积多次萃取法来提高萃取率，此时，萃取率为

$$E=1-\left(\frac{1}{1+DV_有/V_水}\right)^n\times 100\%$$

五、萃取常数（K_{ex}）

对螯合物萃取体系



$$M^{n+}_水+n\text{HL}_有\longrightarrow \text{MR}_{n有}+n\text{H}^+_水$$

反应的平衡常数，即萃取平衡常数 K_{ex} 为

$$K_{ex}=\frac{[\text{ML}_n]_有\ [\text{H}^+]^n_水}{[\text{M}^{n+}]_水\ [\text{HL}]^n_有}=\frac{K_{D(ML_n)}\beta_n}{(K_{D(HL)}K^{H}_{HL})^n}$$

式中　$K_{D(ML_n)}$、$K_{D(HL)}$——螯合物 ML_n、螯合剂 HL 的分配系数；

β_n——螯合物累积形成常数；

K^{H}_{HL}——螯合剂的质子化常数（即 $1/k_a$）。

六、$pH_{1/2}$

当两相的体积相等，被萃取物有50%被萃取时的pH值，称为该体系的$pH_{1/2}$。此数值对于形成金属螯合物类型的萃取来说，是表征各种金属萃取曲线的特性，对二价金属离子而言，$pH_{1/2}$的差值至少有两个pH单位才能一次分离完全；对三价金属离子说，$pH_{1/2}$之差可以小一些。

第二节　常用萃取方法和装置

在分析化学中应用的溶剂萃取分离中，最简单和最常用的是单级萃取（或称分批萃取）。此法分离效果往往不能满足分离的要求，有时需采用多级萃取以提高萃取率。在多级萃取中，按两相接触的方式不同可分为错流萃取（或称连续萃取）和逆流萃取，前者将试样中的某种组分全部分离出来，而后者常用于比较复杂的或难分离的金属离子混合物中组分的分离。

一、单级萃取的常用装置

单级萃取中最常用的是梨形分液漏斗。

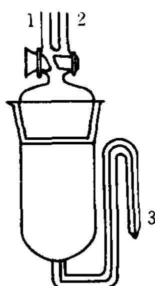


图 2-1　加压泄液和抽吸搅拌型分液漏斗
1、2—细管；3—出口

图 2-1 所示为一种加压泄液和抽吸搅拌型分液漏斗，适用于萃取溶液体积较小的情况。图中管 1 与抽吸装置连接，利用由 3 抽入的空气细泡进行搅动。待萃取作用达到平衡且两种液体分层后，关好管 1，打开管 3，缓缓加压，先使下层液体从出口 3 泄出，随后泄出较上一层液体。采用此种装置进行萃取时，两相界面非常清晰，很易辨明。

图 2-2 为一种微量萃取器。操作时利用真空抽气将盛萃取液和溶剂的玻璃管 2 内所盛的被萃取溶液和溶剂抽入锥形萃取室 1 内，只要真空抽气速度调节适当，从 2 混入的空气流可起到良好的搅拌作用。旋转三通旋塞 4 并关闭旋塞 3，可使真空系统与 1 和 2 断开，使两相在 1 中分层。打开 3，并使 4 换向，则 1、2 与橡皮球连通，借橡皮球鼓入空气将 1 内下层水液压回 2 内；关闭 3 并打开旋塞 5 将溶剂层压入窄细分液漏斗 6（其下端通过毛细玻管直达萃取室底部）中；关闭 5 即可将一定量的溶剂层保留起来。在 2 内加入另一份溶剂，重复进行第二次萃取操作。操作完毕后，由 6 中取出萃取液。此装置也可用于较大量

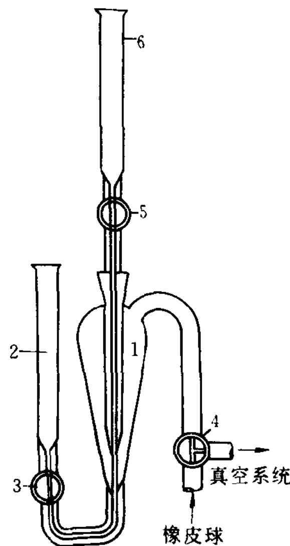


图 2-2　微量萃取器
1—萃取室；2—玻璃管；3、5—旋塞；
4—三通旋塞；6—分液漏斗

的萃取液。

二、连续萃取的常用装置

连续萃取过程中，萃取率的高低除取决于两液相的粘度和对到达平衡有影响的其他因素（如分配比、两相体积比等）外，在很大程度上还取决于两相接触面的面积和两相作用的时间。因此，在有些萃取装置中常常附加有搅拌设备，或在加入溶剂的地方增设细孔玻璃板等，使溶剂分散成细小液滴再进入萃取室与被萃取溶液充分接触。

1. 有机溶剂较水轻时常用的仪器装置

（1）赫柏林（Heberling）改良式连续萃取器见图 2-3，特别适用于无机化合物溶液的乙醚萃取。溶剂经细孔玻璃板 4 分散成细滴流出，并与萃取室 5 中被萃取液发生萃取作用。使溶剂从 4 分散流出所需的压力是利用蒸馏溶剂并将其冷却收集于细长玻璃漏斗管 3（有长达 60cm）中所产生的压头。

（2）施玛尔（Schmall）式连续萃取器如图 2-4 所示，当溶剂不易蒸馏循环时采用。萃取室 1 中盛被萃取液，并放入磁搅拌子 2。先从分液漏斗 4 通过分液柱 3 加水于 1 内，使水位高于导出管 5 的出口。搅拌开始后，从盛有溶剂的分液漏斗 4 中将溶剂缓缓加于 1 内，使两相充分作用。萃取液经导管 5 收集于另一锥形瓶内。

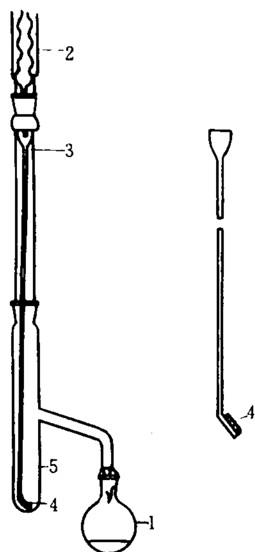


图 2-3　赫柏林式连续萃取器
1—烧瓶；2—冷凝器；3—漏斗管；4—细孔玻璃板；5—萃取室

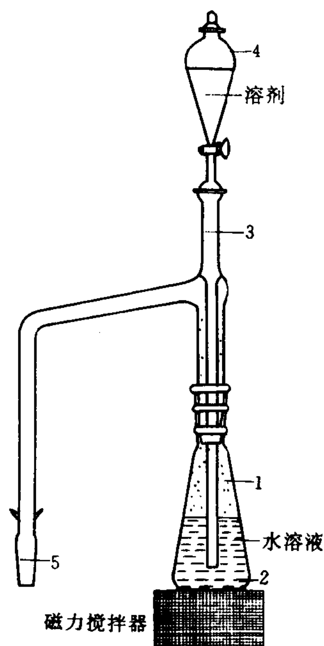


图 2-4　施玛尔连续萃取器
1—萃取室；2—磁搅拌子；3—分液柱
4—分液漏斗；5—导管

2. 有机溶剂较水重时所采用的契器装置

（1）玻筒式连续萃取器如图 2-5 所示。其基本结构与赫柏林式改良式连续萃取器相似，将其细长漏斗改换成玻璃圆筒 4 装在萃取器 3 内。较重的溶剂经右侧臂玻管 5 溢入烧瓶 1 内。1 内的溶剂经蒸发后，在冷凝管 2 内冷却，回滴入玻璃圆筒 4 内，浓集的萃取物留在 1 内，如此反复循环萃取。

（2）储器式连续萃取器装置见图 2-6，适用于不易挥发的、较水重的溶剂的萃取。C 为萃

取筒，U 形管与 3 的底部相连接，2 为旋塞，用以调节从 3 流出的溶剂。4 为玻璃柱体，5 为玻璃筒，6 为有孔瓷板或玻璃板，7 为搅拌器，8 为分液漏斗，并用作溶剂储器。1 为盛萃取物的锥形瓶。

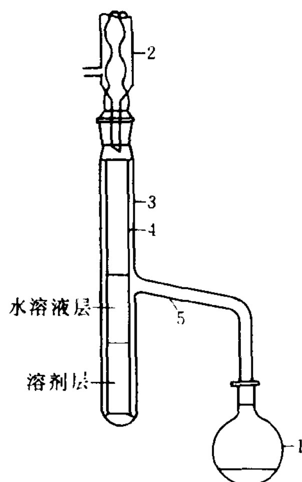


图 2-5 玻筒式连续萃取器

1—烧瓶；2—冷凝管；3—萃取器；4—玻璃圆筒；5—右侧臂玻璃管

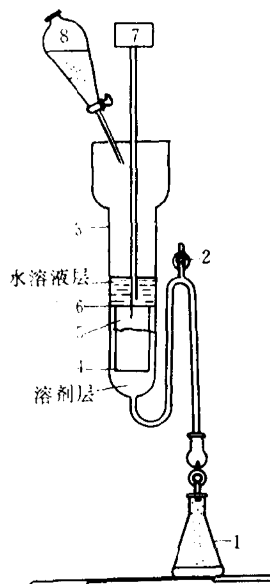


图 2-6 储器式连续萃取器

1—锥形瓶；2—旋塞；3—萃取筒；4—玻璃柱体；5—玻璃筒；6—有孔瓷板（玻璃板）；7—搅拌器；8—分液漏斗

三、逆流萃取法及克雷格萃取装置

在分离两溶质 A 与 B 时，连续萃取法是用新鲜的有机溶剂与萃余相接触，可以提高被萃取物的回收率，但不能提高其纯度。逆流萃取法是将经一次萃取后的有机相与新鲜的水相接触而进行再次萃取。采用逆流萃取法将使被萃取物的回收率有所降低，但其纯度提高较多，在无机物分离中适用于分离一些性质极为相似的元素，在有机物分离尤其是生物化学领域里应用很多，已成功地处理了一些物质，如胰岛素、核糖核酸酶及血清蛋白等。

克雷格萃取装置由几十至几百如图 2-7 所示之玻璃萃取管组成的系列装置。

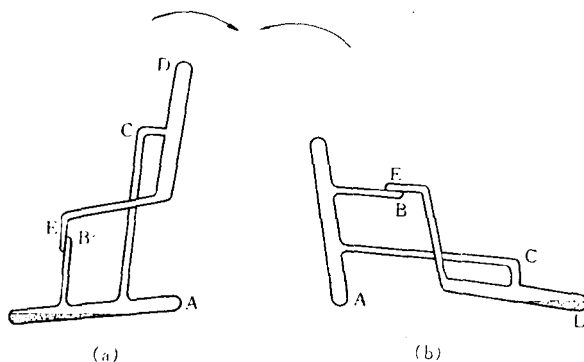


图 2-7 克雷格逆流萃取装置

如图 2-7（a）所示，从第一支萃取管的B处注入适量含被萃组分的溶剂 S_1（常为水）及溶剂 S_2（其密度应小于 S_1），振摇 20 次，使两相平衡。分层后将萃取管顺时针转 90 度（如图 2-7（b）所示），溶剂 S_2 经C管流入D管后回复原位置，让溶剂 S_2 经E管进入第二支萃取管的A室（内已有不含样品的纯溶剂 S_1）而第一管内留下萃余液。第一管的A室内继续加入适量新鲜溶剂 S_2，使两管同时振摇进行萃取，并依次反复进行至由分离效率或萃取管数目而确定的操作次数。

逆流萃取分离对分配比较小的物质间的分离有很好的效果，但操作上不方便，目前逐渐已被萃取色谱替代。

第三节　萃取体系、萃取剂和可萃取化合物

一、萃取体系类型

表 2-1　分析化学中萃取体系的主要类型[①]

分类	典型试剂		分类	典型试剂	
	名称	结构（或分子式）		名称	结构（或分子式）
螯合物体系			1. β-二酮类和羟基羰基化合物	乙酰丙酮	$CH_3-\underset{\|\|}{\overset{}{C}}(O)-CH_2-\underset{\|\|}{C}(O)-CH_3$
A. 形成四原子环	二乙基二硫代氨基甲酸钠	$(C_2H_5)_2NC(=S)S^-\ Na^+$		桑色素	O, OH, OH—, —OH, OH O
	乙基黄原酸钾	$C_2H_5OC(=S)S^-\ K^+$			
B. 形成五原子环	N-苯甲酰-N-苯胺	$C_6H_5-C=O$, C_6H_5-N-OH		醌茜素	OH O OH, —OH, OH O
	邻苯二酚	OH, —OH		TTA（噻吩甲酰三氟丙酮）	$C_4H_3S-\underset{\|\|}{C}(O)CH_2\underset{\|\|}{C}(O)CF_3$
	铜铁灵（N-亚硝基苯胺铵）	$C_6H_5-N(N=O)-O^-\ NH_4^+$	2. 亚硝基萘酚	1-亚硝基-2-萘酚	N═O, —OH
	丁二肟（和其他α-二肟等）	$CH_3-C=NOH$ / $CH_3-C=NOH$	3. 肟	水杨醛肟	—CH═NOH, —OH
	双硫腙	$S=C(NH-NH-C_6H_5)(N=N-C_6H_5)$	D. 多配位基试剂	PAN〔1-(2-吡啶偶氮基)2-萘酚〕	N, —N═N—, OH
	8-羟基喹啉（和各种卤代衍生物）	N, OH	**离子缔合物体系** A. 金属位于离子对中的阳离子部分		
C. 形成六原子环					

续表

分类	典型试剂		分类	典型试剂	
	名称	结构(或分子式)		名称	结构(或分子式)
1. 二烷基磷酸	二正丁基磷酸	OH $(C_4H_9O_2)P$ O	B. 金属位于离子对中阴离子部分②		
2. 羧酸	丁酸	C_3H_7COOH			
3. 阳离子螯合物			1. 阴离子螯合物	亚硝基-R盐(试钴铁灵)	N=O OH NaO_3S SO_3Na
(1) 偶氮杂菲	1,10-邻偶氮杂菲	N N			
(2) 多氮苯	二氮苯	N N	2. 卤化物	氢卤酸	HF,HCl,HBr,HI
			3. 硫氰化物	硫氰化铵	NH_4SCN
4. 高分子量胺类	三正辛胺	$N[-CH_2(CH_2)_6CH_3]_3$	4. 与含氧金属阴离子缔合试剂	氯化四苯钾(与 MoO_4^-, ReO_4^-, IO_4^- 等缔合)	$(C_6H_5)_4$-AsCl
5. 三烷基氧化膦	TOPO(三正辛基氧化膦)	$(C_8H_{17})_3P\to O$			

① 参考:Louis Meites. Handbook of Analytical Chemistry, Table 10-1. McGraw-Hill, New York, 1963:10-6。

② 与含金属阴离子缔合的阳离子,通常为一种鎓型基:
铵 RNH_3^+、…、R_4N^+;鏻 R_4P^+;钾 R_4As^+;锑 R_4Sb^+;鲜 ROH_2^+、R_2OH^+、R_2COH^+等;锍 R_3S^+。

二、主要萃取剂

表 2-2 主要萃取剂及其可萃取离子

萃取剂类型		萃取剂名称	商品名或简称	分子式	稀释剂和水相组成	可萃取的元素①
中性络合萃取剂	醚	乙醚	Et_2O	$C_2H_5OC_2H_5$	HF	Sn(Ⅱ,Ⅳ),[As(Ⅲ,Ⅴ),MoO_4^{2-},Nb(Ⅴ),ReO_4^-,Ta(Ⅴ),Te(Ⅳ),V^{3+}]
					HCl	Au^{3+},Fe^{3+},Ga^{3+},Tl^{3+},[As^{3+},Ge(Ⅳ),In^{3+},Sn(Ⅱ,Ⅳ),Te(Ⅳ)]
					HBr	Au^{3+},Fe^{3+},Ga^{3+},In^{3+},Sb(Ⅴ),Tl^{3+},[As^{3+},Sb^{3+},SeO_3^{2-},Sn(Ⅱ,Ⅳ),MoO_4^{2-},WO_4^{2-}]
					HI 或 $KI+H_2SO_4$	Au^{3+},Cd^{2+},Hg^{2+},In^{3+},Sb^{3+},Sn(Ⅱ,Ⅳ),$Tl^{+,3+}$,[As^{3+},Bi^{3+},Sb(Ⅴ),Zn^{2+}]
					NH_4SCN	Au^{3+},Ga^{3+},Mo(Ⅴ),Sn(Ⅳ),Zn^{2+},[Al^{3+},Co^{2+},Fe^{3+},In^{3+},Sc^{3+},Tl^{3+},Ti(Ⅳ),UO_2^{2+},V^{4+}]
					HNO_3 或 $HNO_3+NO_3^-$	AmO_2^{2+},Au^{3+},Ce^{4+},UO_2^{2+},[AsO_4^{3-},CrO_4^{2-},NpO_2^{2+},PO_4^{3-},Sc^{3+},Th^{4+}]
		2,2′-二氯乙醚		$ClCH_2CH_2OCH_2CH_2Cl$	HCl	Fe^{3+},PaO_2^+
		二异丙醚		$(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$	HCl	As(Ⅴ),Fe^{3+},Sb(Ⅴ),[MoO_4^{2-},VO_3^-,Ga^{3+}]

续表

萃取剂类型		萃取剂名称	商品名或简称	分子式	稀释剂和水相组成	可萃取的元素①
中性络合萃取剂	醇	辛醇		$CH_3(CH_2)_7OH$	SCN^-	[Fe^{3+}]
		戊醇		$CH_3(CH_2)_3CH_2OH$	SCN^-	[Al^{3+},Be^{2+}]
		异戊醇		$(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$	SCN^-	Nb(Ⅴ),Ta(Ⅴ),[Fe^{3+}]
	酮	甲基异丁酮	MIBK	$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH\langle{}^{CH_3}_{CH_3}$	HF 或 H_2SO+NH_4F	Nb(Ⅴ),Ta(Ⅴ),[MoO_4^{2-},WO_4^{2-}]
					HCl	CrO_4^{2-},$Cr_2O_7^{2-}$,Fe^{3+}
					$KI+H_2SO_4$	Pd^{2+}
					SCN^-	Nb(Ⅴ),[Ce^{4+},NpO_2^{2+},Ti(Ⅳ)]
		2-戊酮（甲异丙酮）			—	CrO_4^{2-} 或 CrO_7^{2-}(HCl),Co^{2+}(SCN^-),Pb^{2+}(HI)
					HBr	In^{3+},Tl^{3+},[Cd^{2+},Fe^{3+},Pb^{2+},Sn^{2+},Zn^{2+}]
	醛	糠醛		[呋喃环]—CHO	$CHCl_3$-SCN^-	V(Ⅴ),Nb(Ⅴ)
	五节杂环化合物	α-甲基四氢呋喃		[四氢呋喃环]—CH_3		
	六节杂环化合物	四氢吡喃		[四氢吡喃环]		
	四氯化碳	四氯化碳		CCl_4	HCl	Ge^{4+}
	苯	苯		C_6H_6	HCl	As^{3+},Ge^{4+}
螯合型萃取剂	β-二酮	乙酰丙酮（详见表 2-20）	HAA	$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$		Al^{3+},Be^{2+},Co^{2+},Cr^{3+},Fe^{3+},Ga^{3+},In^{3+},MoO_4^{2-},UO_2^{2+},V^{3+},[Cu^{2+},Bi^{3+},Mn^{2+},Pb^{2+},Ti(Ⅳ),V^{4+},Zn^{2+},Zr(Ⅳ)]
		三氟乙酰丙酮		$CF_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$	$CHCl_3$ 或 CCl_4	Ac^{3+},Am^{3+},Cm^{3+},Cu^{2+},Zn^{2+},Hf^{3+},Sc^{3+},Eu^{3+}
					苯	Sc^{3+},Zr^{4+}
		苯甲酰丙酮	HBA	[苯环]$-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$	苯	Al^{3+},Be^{2+},Ca^{2+},Cd^{2+},Co^{2+},Cu^{2+},Er^{3+},Eu^{3+},Ga^{3+},Gd^{3+},Hg^{2+},In^{3+},La^{3+},Mg^{2+},Mn^{2+},Ni^{2+},Ni^{3+},Pd^{2+},Sc^{3+},Th^{4+},Ti^{3+},Zn^{2+}
		苯甲酰三氟丙酮		[苯环]$-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CF_3$	—	Co^{2+},Eu^{3+},Lu^{3+},UO_2^{2+},Zn^{2+},Hf^{4+},Zr^{4+}
		二苯甲酰乙酮	HDM	[苯环]$-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$[苯环]	苯	Al^{3+},Be^{2+},Ca^{2+},Cd^{2+},Co^{2+},Cu^{2+},Fe^{3+},Ga^{3+},Hg^{2+},In^{3+},La^{3+},Lu^{3+},Mg^{2+},Mn^{2+},Pb^{2+},Pd^{2+},Sc^{3+},Sr^{2+},Th^{4+},Ti^{4+},Tl^{3+},UO_2^{2+},Zn^{2+},Zr^{3+}
		呋喃甲酰三氟丙酮	HETA	[呋喃环]$-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CF_3$	苯	Al^{3+},Ca^{2+},Be^{2+},Co^{2+},Cu^{2+},Fe^{2+},Mg^{2+},Pb^{2+},Th^{4+},Sr^{2+},Zn^{2+},Zr^{3+}

续表

萃取剂类型		萃取剂名称	商品名或简称	分子式	稀释剂和水相组成	可萃取的元素①
螯合型萃取剂	β-二酮	噻吩甲酰三氟丙酮(详见表 2-22)	HTTA	S—C—CH₂—C—CF₃（O O）	苯	Ac^{3+}, Al^{3+}, Am^{3+}, Bc^{2+}, Bi^{3+}, Bk^{3+}, Ca^{2+}, Cf^{3+}, Cm^{3+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Es^{4+}, Fe^{3+}, Fm^{3+}, Hf(Ⅳ), In^{3+}, La^{3+}, PaO_2^+, Pb^{2+}, Po^{4+}, Pu^{4+}, Sr^{2+}, Th^{4+}, $Tl^{+,3+}$, UO_2^{2+}, Y^{3+}
					甲苯	Eu^{3+}, Yb^{3+}
					二甲苯	Np^{4+}, Sc^{3+}, Zr(Ⅳ), [Ce^{3+}]
					硝基苯或硝基甲烷	Cs^+, [Na^+]
					四氯化碳	Th^{4+}
					丁醇	VO_3^-
					2-甲基-2-戊酮	Al^{3+}, Y^{3-}
					丙酮+苯	Co^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}
		1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑酮(详见表 2-39)	PMBP	O O C—C—C N N CH₃	苯	Ac^{3+}, Co^{2+}, Fe^{3+}, Hf(Ⅳ), Mn^{2+}, Nb(Ⅴ), Np^{4+}, PaO_2^+, Pu^{4+}, RE^{3+}, Sc^{3+}, Th^{4+}, Ti(Ⅳ), V^{4+}, Y^{3+}, Zn^{2+}, Zr(Ⅳ)
					环己烷	Eu^{3+}, Gd^{3+}
					三氯甲烷	Cd^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Er^{3+}, Fe^{3+}, Gd^{3+}, Nd^{3+}, Ni^{2+}, Np^{4+}, Th^{4+}, Ti(Ⅳ)
					异戊醇	Ca^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Eu^{3+}, Ho^{3+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}
					乙酸丁酯	Gd^{3+}, Ho^{3+}, Y^{3+}
					2-甲基-2-戊酮	Ca^{2+}
					二甲苯	Ce^{3+}, Mn^{2+}, MoO_4^{2-}, Nb(Ⅴ), Ni^{2+}, Np^{4+}, V^{4+}, Y^{3+}, Zr(Ⅳ)
	8-羟基喹啉及其衍生物	8-羟基喹啉(详见表 2-24)	HO_x	OH N	三氯甲烷	Al^{3+}, Ba^{2+}, Ca^{2+}, Co^{2+}, Ga^{3+}, Hg^{2+}, In^{3+}, $Mn^{2+,3+}$, MoO_4^{2-}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Pd^{2+}, Sc^{3+}, Sn(Ⅱ, Ⅳ), Sr^{2+}, UO_2^{2+}, VO_3^-, WO_4^{2-}, Y^{3+}, Zn^{2+}, RE^{3+}, [Cd^{2+}, Ce^{3+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Nb(Ⅳ), Th^{4+}, Ti(Ⅳ)]
					苯	Fe^{3+}, Sc^{3+}
					丁胺+三氯甲烷	Be^{2+}, Cd^{2+}, Mg^{2+}, Ni^{2+}, Sr^{2+}, Zn^{2+}
					乙酸乙酯	Co^{2+}, [Ce^{3+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}]
		5,7-二卤代-8-羟基喹啉		X X OH N (X=Cl、Br、I)	$CHCl_3$	Fe^{3+}, Co^{2+}

续表

萃取剂类型		萃取剂名称	商品名或简称	分子式	稀释剂和水相组成	可萃取的元素①
螯合型萃取剂	8-羟基喹啉及其衍生物	Kelex 100 和 120		R; N; OH	$CHCl_3$	Fe^{3+}, Co^{2+}
		5,7-二硝基-8-羟基喹啉		NO_2; O_2N; OH; N	$CHCl_3$	Fe^{3+}, Co^{2+}
		5-硝基-8-羟基喹啉		NO_2; OH; N	$CHCl_3$	Fe^{3+}, Co^{2+}
		2-甲基-8-羟基喹啉(8-羟基喹哪啶)		OH; N; CH_3	$CHCl_3$	Be^{2+}, Bi^{3+}, Ce^{4+}, Co^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Mo^{6+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Ti^{3+}, Tl^{3+}, VO_2^+
		5-甲基-8-羟基喹啉		CH_3; OH; N	$CHCl_3$	Th^{4+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, UO_2^{2+}, Zn^{2+}
	肟	丁二肟(二甲基乙二肟)		$CH_3—C—C—CH_3$; HON NOH	$CHCl_3$	[Ni^{2+}], Pd^{2+}
		α-糠偶酰二肟		—C—C—; HON NOH	$CHCl_3$	Ni^{2+}, Pd^{2+}
		α-苯偶酰二肟		—C—C—; HON NOH	$CHCl_3$	Ni^{2+}, Pd^{2+}
		水杨醛肟		—CH═NOH; —OH	$CHCl_3$	Pd^{2+}
					MIBr	Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}
		α-二苯乙醇肟		—CH—C—; OH NOH	$CHCl_3$	Cu^{2+}
	羟肟		Li×63	OH; R—C—C—R″; R′ NOH		
			Li×64	R; —C—; OH NOH		
			Li×64N Li×70	Li×63+Li×64; —C—; R; Cl; HON OH		

续表

萃取剂类型		萃取剂名称	商品名或简称	分子式	稀释剂和水相组成	可萃取的元素①
螯合型萃取剂	铜铁试剂及其类似物	铜铁试剂(N-亚硝基苯胲胺)(详见表 2-27)		C₆H₅—N(N=O)—O⁻ }NH_4^+	三氯甲烷	Al^{3+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Hg^{2+}, In^{3+}, MoO_4^{2-}, Ni^{2+}, Sb^{3+}, Ti(Ⅳ), VO_3^-, [Nb(Ⅴ)]
					苯	Hg^{2+}, In^{3+}, MoO_4^{2-}
					2-甲基戊酮-2	Al^{3+}, Hf(Ⅳ), VO_3^-
					2-甲基戊酮-2+柠檬酸+EDTA	Be^{2+}, Nb(Ⅴ), Sn^{2+}, Ta(Ⅴ), Ti(Ⅳ), U^{4+}, VO_3^-, Zr(Ⅳ), RE^{3+}
					乙酸乙酯	Co^{2+}, Fe^{3+}, Nb(Ⅴ), Sn(Ⅳ), Th^{4+}, VO_3^-, WO_4^{2-}, Ti(Ⅳ), [Zr(Ⅳ)]
					乙醚	Cd^{2+}, Co^{2+}, Th^{4+}, U^{4+}, VO_3^-, [Zn^{2+}]
		N-苯甲酰苯胲(详见表 2-28)	BPH	C₆H₅—C(=O)—N(OH)—C₆H₅	三氯甲烷	Al^{3+}, Be^{2+}, Bi^{3+}, $Ce^{3+,4+}$, Co^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}, Hf(Ⅳ), In^{3+}, La^{3+}, MoO_4^{2-}, Nb(Ⅴ), Nd^{3+}, Ni^{2+}, PaO_2^+, Pb^{2+}, Pd^{2+}, Pr^{3+}, Pu^{4+}, Sb(Ⅲ, Ⅴ), Sc^{3+}, Sm^{3+}, Sn^{2+}, Th^{4+}, Ti(Ⅳ), Tl^+, Tl^{3+}, UO_2^{2+}, VO_3^-, WO_4^{2-}, Y^{3+}, Zn^{2+}, Zr(Ⅳ), [Cd^{2+}, Sn(Ⅳ), Ta(Ⅴ)]
					苯	Al^{3+}, PaO_2^+
					正丁醇	Be^{2+}
					异戊醇	Sc^{3+}, Th^{4+}
		N-2-噻吩甲酰苯胲	TPHA	(噻吩基)—C=O, C₆H₅—N—OH		
		羟肟酸		R—C=O, H—N—OH		
	酚	1-亚硝基-2-萘酚		(萘环) NO, OH	$CHCl_3$ 苯	Fe^{3+}, Fe^{2+}
		2-亚硝基-1-萘酚		(萘环) OH, NO	$CHCl_3$	Th^{4+}, Pd^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}
		1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(详见表 2-30)	PAN	(吡啶环, N)—N=N—(萘环), HO	三氯甲烷	Cd^{2+}, $Co^{2+,3+}$, Cu^{2+}, Eu^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}, Gd^{3+}, Hg^{2+}, In^{3+}, Ir^{4+}, Mn^{2+}, Pb^{2+}, Pd^{2+}, Rh^{3+}, UO_2^{2+}, VO_3^-
					苯	Fe^{3+}
					乙醚	Mn^{2+}, Y^{3+}, Yb^{3+}

续表

萃取剂类型		萃取剂名称	商品名或简称	分子式	稀释剂和水相组成	可萃取的元素①
螯合型萃取剂	含硫化合物	双硫腙（详见表2-31）		C_6H_5—NH—NH—C(=S)—N=N—C_6H_5 ⇄ C_6H_5—HN—N=C(SH)—N=N—C_6H_5	三氯甲烷	Bi^{3+}，Cd^{2+}，Cu^{2+}，Hg_2^{2+}，Ni^{2+}（CN^-），Hg^{2+}，Zn^{2+}
					四氯化碳	Ag^+，Au^{3+}，Co^{2+}，Fe^{3+}，Hg_2^{2+}，Hg^{2+}（EDTA），Ni^{2+}，Po^{4+}，Te(Ⅳ)，$Tl^{+,3+}$
		二乙氨基二硫代甲酸钠（详见表2-32）	NaDDTC	$[(C_2H_5)_2N—C(=S)S^-]Na^+$	四氯化碳	Ag^+，As^{3+}，Au^{3+}，Bi^{3+}，Cd^{2+}，Co^{2+}，Cu^{2+}，$Fe^{2+,3+}$，Hg^{2+}，In^{3+}，Mn^{2+}，Nb(Ⅴ)，Ni^{2+}，Pb^{2+}，Pd^{2+}，Sb^{3+}，SeO_3^{2-}，Sn(Ⅳ)，Te(Ⅳ)，Tl^+，VO_3^-，Zn^{2+}，[CrO_4^{2-}，$Cr_2O_7^{2-}$，Ga^{3+}，Os^{4+}，Pt^{4+}]
					三氯甲烷	Bi^{3+}，CrO_4^{2-}，$Cr_2O_7^{2-}$，Cu^{2+}，Fe^{3+}，Ni^{2+}，Te(Ⅳ)，UO_2^{2+}
					苯	Te(Ⅳ)，UO_2^{2+}
					乙酸乙酯	Ag^+，Cd^{2+}，Ga^{3+}，Hg^{2+}，In^{3+}，Mn^{2+}，MoO_4^{2-}，Pb^{2+}，PuO_2^{2+}
					乙酸戊酯	UO_2^{2+}
					乙醚	Bi^{3+}，UO_2^{2+}
					戊醇	PuO_2^{2+}
		二乙基二硫代氨基甲酸二乙胺盐（详见表2-33）	DDDC	$[(C_2H_5)_2N—C(=S)S^-]^+$ $NH_2(C_2H_5)_2$		
		乙基黄原酸钾		$[C_2H_5—O—C(=S)S]^-$ K^+		
		苄基黄原酸钾		$[C_6H_5—CH_2—O—C(=S)S]^-$ K^+		
		3,4-二巯基甲苯		$CH_3C_6H_3(SH)_2$		
羧酸类萃取剂	羧酸	脂肪羧酸		$C_nH_{2n+1}COOH$ ($n=7\sim8$)		
		环烷酸		R-取代环戊烷—$(CH_2)_nCOOH$	煤油＋乙醚	Ga^{3+}，Ce^{3+}，Cr^{3+}，Co^{2+}，Mn^{2+}，Sr^{2+}，Cs^{3+}

续表

萃取剂类型		萃取剂名称	商品名或简称	分子式	稀释剂和水相组成	可萃取的元素①
羧酸类萃取剂	羧酸	α-溴代月桂酸		$CH_3(CH_2)_9-CH(Br)-COOH$		
	叔碳羧酸		Versatic 911	$R_1R_2C(CH_3)-COOH$	苯	$Zr^{4+}, Ce^{4+}, Th^{4+}$
			Versatic 9	$H_3C-C(CH_3)_2-C(CH_3)_2-C(CH_3)_2-COOH$ (56%) $+ H_3C-CH(CH_3)-C(CH_3)(CH(CH_3)_2)-COOH$ (27%)	苯	$Zr^{4+}, Ce^{4+}, Th^{4+}$
			Versatic 10 13 15 19 SRS-100	具有类似结构，带有高支链的叔碳羧酸	SCN^-	Fe^{3+}
					苯	$Ce^{4+}, Th^{4+}, Zr^{4+}$
高分子胺萃取剂	伯胺	辛胺		$CH_3(CH_2)_6CH_2NH_2$	三氯甲烷-HCl	Be^{2+}, Bi^{3+}
					芳烃-SO_4^{2-}	Th^{4+}
		1-(3-乙基戊基)-4-乙基辛胺	Amine 21F 81	$H_2N-CH[CH_2CH_2CH(CH_2CH_3)-CH_2-CH_3](CH_2)_2-CH(CH_2CH_3)(CH_2)_3-CH_3$		
		三烷基甲胺	Primene JM-T	$H_2N-C(R)(R')(R'')$ $R+R'+R''=17\sim23$ 个碳原子	二甲苯-H_2SO_4	Pu^{4+}
					煤油+三癸醇	Th^{4+} (SO_4^{2-} + PO_4^{3-})
		三烷基甲胺	Primene JM-T	$CH_3-C(CH_3)_2-(CH_2-C(CH_3)_2-)_4-NH_2$		
		三烷基甲胺	Primene 81-R	$H_2N-C(R)(R')(R'')$ (相对分子质量在185～213之间)		
	仲胺	N-十二烯(三烷基甲基)胺	Amberlite LA-1	$HN[C(R)(R')(R'')][CH_2CH=CH-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2-CH_3]$ 含有24～27个碳原子的不饱和胺	二甲苯-HCl	Ag^+; As^{3+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, CrO_4^{2-}, Ge(Ⅳ), Hg^{2+}, In^{3+}, Pb^{2+}, Sb(Ⅲ, Ⅴ), SeO_3^{2-}, Sn(Ⅳ), VO_3^-, TeO_4^{2-}
					二甲苯-HBr	$Bi^{3+}, Cd^{2+}, Fe^{3+}$
					二甲苯-KI+H_2SO_4	$Cd^{2+}, Ir^{4+}, Ga^{3+}$
					苯-H_2SO_4	Th^{4+}
					煤油-HCl	UO_2^{2+}
					四氯化碳-NH_2SCN	Co^{2+}

续表

萃取剂类型		萃取剂名称	商品名或简称	分子式	稀释剂和水相组成	可萃取的元素①
高分子胺萃取剂	仲胺	N-月桂(三烷基甲基)胺	Amberlite LA-2	$HN<$ $C(R)(R')R''$; $CH_2(CH_2)_{10}CH_3$	二甲苯-HCl	Ge(Ⅳ), Sn^{2+}, TeO_3^{2-}
					二甲苯-HBr	Fe^{3+}
					苯-HF	Ta(Ⅴ)
		二(1-异丁基-3,5-二甲基己基)胺	Amine S-24	$HN[-CH<$ $CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$; $CH_2-CH(CH_3)-CH_3$ $]_2$		
		N-苄基-1-(3-乙基戊基)-4-乙基辛胺	NBHA	$HC<$ $CH_2-C_6H_5$; $CH(CH_2)_2-CH(CH_2)_3CH_3$ (CH 上连 CH_2CH_3)；CH 下连 $(CH_2)_2-CH(CH_2CH_3)-CH_2CH_3$		
	叔胺	三正辛胺(详见表2-51)	TNOA(或TOA)	$N-[CH_2(CH_2)_6CH_3]_3$	二甲苯-HCl	Am^{3+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Np^{4+}, NpO_2^{2+}, Pu^{4+}, PuO_2^{2+}, UO_2^{2+}, Zr(Ⅳ)
					二甲苯-HNO_3	Np^{4+}, NpO_2^{2+}, Pu^{4+}, PuO_2^{2+}, Bi^{3+}(HBr), Ta(Ⅴ)(HF)
					甲苯	Pt^{4+}(HCl), Th^{4+}(HNO_3)
					甲苯-$NaNO_2$	Pt^{4+}, Pd^{2-}, Ru^{3+}
					苯-HCl	CrO_4^{2-}(H_2O_2), Pd^{2+}($SnCl_2$), Rh^{3+}($SnCl$)$_2$, UO_2^{2+}, Zr(Ⅳ)
					苯-HNO_3	Th^{4+}, UO_2^{2+}(NH_4NO_3)
					煤油	MnO_4^{2-}, UO_2^{2+}(H_3PO_4)[Nb(Ⅴ)(酒石酸或草酸)]
					煤油+癸醇-H_2SO_4	Hf(Ⅳ), Zr(Ⅳ)
					四氯化碳	Co^{2+}(NH_4SCN), Fe^{3+}(HCl), UO_2^{2+}(HNO_3)
		三异辛胺(详见表2-51)	TIOA(Adogen 381)	$N-[CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH(CH_3)CH_3]_3$	二甲苯-HCl	Am^{3+}(LiCl), $Cr_2O_7^{2-}$, Fe^{3+}, Hf(Ⅳ), Nb(Ⅴ), PuO_2^{2+}, Th^{4+}(LiCl), UO_2^{2+}, Zn^{2+}, Zr(Ⅳ)
					二甲苯-HNO_3	Np^{4+}, Th^{4+}($Al(NO_3)_3$ 或 H_3PO_4), UO_2^{2+}
					甲苯或苯	Th^{4+}(HNO_3)

续表

萃取剂类型	萃取剂名称	商品名或简称	分子式	稀释剂和水相组成	可萃取的元素①
高分子胺萃取剂 叔胺	三异辛胺（详见表2-51）	TIOA（Adogen 381）	$N-[CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH(CH_3)CH_3]_3$	四氯化碳	Ta（Ⅴ）（HNO_3 + HF）
				二氯甲烷-HCl	TcO_4^-，Eu^{3+}（LiCl）
				三氯甲烷	Be^{2+}（$H_2C_2O_4$）
				煤油	Co^{2+}（HCl）
	甲基二正辛胺	MDOA	$CH_3-N[CH_2(CH_2)_6CH_3]_2$	三氯甲烷	CrO_4^{2-}，Hg^{2+}（SO_4^{2-}，SeO_4^{2-} 或 $C_2O_4^{2-}$），PaO_2^+
				三氯乙烯-HCl	Ag^+（HCl + LiCl），Co^{2+}，Fe^{3+}，Zn^{2+}（Cu^{2+}）
				三氯乙烯-H_2SO_4	Nb（Ⅴ），PaO_2^+，Zr（Ⅳ）
				三氯乙烯-H_3PO_4	Nb（Ⅴ），PaO_2^+
				二甲苯-HCl	Hf（Ⅳ），Nb（Ⅴ），PaO_2^+，Po^{4+}，Zn^{2+}（抗坏血酸），Zr（Ⅳ）
				二甲苯-HAcO	UO_2^{2+}
	三苄胺	TBA	$N[CH_2-C_6H_5]_3$	三氯甲烷-HCl	CrO_4^{2-}，Fe^{3+}，Nb（Ⅴ），Po^{4+}，PuO_2^{2+}，Sb（Ⅴ），UO_2^{2+}，Zr^{2+}
				二氯乙烷	Cd^{2+}（HBr），Ta（Ⅴ）（H_2SO_4）
				苯	Cd^{2+}（HCl）
	二烷基甲胺	N1923	R_2NCH_3（R 为 C_9～C_{14}的烷基）	三氯甲烷-H_2SO_4 或烃类-HCl	Fe^{3+}，RE^{3+}，Sc^{3+}，Ti（Ⅳ），Th^{4+}，Zr（Ⅳ），Rh^{3+}，Pd^{2+}，Pt^{4+}
	三月桂胺	TLA	$N[CH_2(CH_2)_{10}CH_3]_3$	HNO_3	Zr（Ⅳ）
	三癸胺	TNDA	$N[CH_2(CH_2)_8CH_3]_3$		
	三异癸胺	TIDA	$N-[CH_2(CH_2)_6-CN(CH_3)_2]_3$		
	三（2-乙基己基）胺		$N[CH_2-CH(C_2H_5)(CH_2)_3CH_3]_3$		
	三烷基胺	Alamine 336（或 TCA）	$N[CH_2(CH_2)_{6-10}CH_3]_3$		
	三烷基胺	Adogen 364	60%辛基　33%癸基	氢卤酸	Ga^{3+}，In^{3+}，Al^{3+}
	三烷基胺	Adogen 368	40%辛基　25%癸基，30%十二烷基		
	三烷基胺	*N*-235	R_3N（R 主要为辛基）	二甲苯	Bi^{3+}（HI），Co^{2+}（亚硝基 R 盐或 SCN^-），Fe^{3+}（SCN^-），Pb^{2+}（HBr 或 HI），Zn^{2+}（HCl 或 HBr）

续表

萃取剂类型		萃取剂名称	商品名或简称	分子式	稀释剂和水相组成	可萃取的元素①
高分子胺萃取剂	叔胺	二(十二烯基)正丁胺	Amberlite XE204	$CH_3(CH_2)_3—N—[CH_2CH$ $CHCH_2—C(CH_3)_2—CH_2—C(CH_3)_2—CH_3]_2$		
			Amine 9D-178	叔胺的混合物		
	季铵盐	氯化三烷基甲胺	Aliquat 336(或MTC，或336-S)	$\{CH_3N[(CH_2)_{7\sim11}CH_3]_3\}^+Cl^-$	二甲苯	As^{3+}，PO_4^{3-}
					三氯甲烷	CrO_4^{2-}（H_2O_2），Re(Ⅳ)，TcO_4^-
					烃类	Ce^{4+}(SO_4^{2-})
		氯化三烷基甲胺	Adogen 464	$R=C_8—C_{10}$ (含季铵盐92%以上)		
		氯化二(十二烯基)二甲铵	B104	$[(CH_2)N(CH_2CH=CHCH_2—C(CH_3)_2—CH_2—C(CH_3)_2—CH_3)_2]^+Cl^-$		
		氯化二烷基二甲胺	Arquad 2C	$[R_2N(CH_3)_2]^+Cl^-$　R平均含16个碳原子(为75%的异丙醇溶液)		
		硝基季丁铵	TBAN	$[N—(CH_2CH_2CH_2CH_3)_4]^+NO_3^-$		
		氯化十六烷基二甲基苄铵	CDMBA	$[(CH_3)_2N(CH_2(CH_2)_{14}CH_3)(CH_2—C_6H_5)]^+Cl^-$		
		氯化甲基三烷基铵	*N*-263	$[R—N(R')(R'')—CH_3]^+Cl^-$		
烷基磷（膦）酸类	烷基磷酸	2-乙基己基磷酸	H_2MEHP	$C_4H_9—CH(C_2H_5)—CH_2—O—P(=O)(OH)_2$	甲苯	Zr^{4+}，Sc^{3+}，Ti^{3+}，稀土元素
		二(2-乙基己基)磷酸（详见表2-37）	D_2EHPA (HDEHP) (N204)	$[C_4H_9—CH(C_2H_5)—CH_2—O]_2P(=O)OH$	纯萃取剂	Ce^{3+}，Dy^{3+}，Ho^{3+}
					甲苯	Ac^{3+}，Am^{3+}，Be^{2+}，Cm^{3+}，Cf^{3+}，Er^{3+}，Fe^{3+}，Ga^{3+}，In^{3+}，La^{3+}，Lu^{3+}，Mn^{2+}，MoO_4^{2-}，Nd^{3+}，Np^{4+}，NpO_2^{2+}，PaO_2^+，Os^{4+}，Pb^{2+}，Pm^{3+}，Pr^{3+}，Sb^{3+}，Sc^{3+}，Sr^{2+}，Th^{4+}，Ti(Ⅳ)，Tm^{3+}，UO_2^{2+}，Y^{3+}，Yb^{3+}，Zn^{2+}，Zr(Ⅳ)[Ag^+，Bk^{3+}，Cd^{2+}，Cu^{2+}，Hg^{2+}，Mg^{2+}，Nb(Ⅴ)，NpO_2^+，Sn^{2+}，Ta(Ⅴ)，VO_3^-，WO_4^{2-}]
					二甲苯	Ca^{2+}
					庚烷	Ac^{3+}，Ce^{4+}($KBrO_3$)，In^{3+}(HBr)，Tl^{3+}
					癸烷	Pu^{4+}，UO_2^{2+}
					煤油	Al^{3+}，PaO_2^+，Sc^{3+}，UO_2^{2+}

续表

萃取剂类型		萃取剂名称	商品名或简称	分子式	稀释剂和水相组成	可萃取的元素①
烷基磷(膦)酸类	烷基磷酸	异辛基磷酸异辛酯		$CH_3-C(CH_3)-(CH_2)_5-O-$ $-P(=O)(OH)-O(CH_2)_5-C(CH_3)-CH_3$	甲苯	RE, Ce^{4+}, Zr^{4+}
		二丁基磷酸		$(C_4H_9-O)_2P(=O)OH$	甲苯(酸性)	RE, Sc^{3+}, Ti^{3+}, Zr^{4+}
		二乙基单硫代磷酸		$(C_2H_5O)_2P(=S)OH$	甲苯(酸性)	RE, Sc^{3+}, Ti^{3+}, Zr^{4+}
	磷酸酯	磷酸三丁酯(详见表2-35)	TBP	$(C_4H_9O)_3PO$	100%—HNO_3	Ce^{3+} (H_2SO_4 或 NH_4NO_3), La^{3+} ($LiNO_3$ + EDTA), Sc^{3+}, Y^{3+}, Zr(Ⅳ) [Pd^{2+}]
					—HF	Nb(Ⅴ), Ta(Ⅴ), Y^{3+}
					—HCl	Ag^{+} (NaCl), Al^{3+}, Be^{2+} (LiCl), Co^{2+}, (LiCl), Cu^{2+}, Cu^{2+} (LiCl), Fe^{3+}, MoO_4^{2-}, Nb(Ⅴ), Pd^{2+}, Pt^{4+}, PuO_2^{2+}, Sc^{3+}, Th^{4+}, Tl^{3+}, UO_2^{2+}, WO_4^{2-}
					—HNO_3+KI	Bi^{3+}, Cd^{2+}, In^{3+}
					—SCN^-	Pd^{2+}, Pt^{4+}, UO_2^{2+} ($NH_4NO_3^+$) + 抗坏血酸
					正已烷	Am^{3+} (SCN^-), Pd^{2+} (I^-), UO_2^{2+} (氨基磺酸亚铁)
					正辛烷或正癸烷	Tl^{3+}
					苯	CrO_4^{2-} (H_2O_2), Ga^{3+}, UO_2^{2+}
					四氯化碳	Fe^{3+} (SCN^-), Np^{4+}, Th^{4+}, Ti(Ⅳ), UO_2^{2+}, Zr(Ⅳ)
					三氯甲烷	MoO_4^{2-}, Sc^{3+} (SCN^-), UO_2^{2+}, (SCN^-), Zr(Ⅳ)
					甲苯	Zr(Ⅳ)
		二丁基亚磷酸丁酯	DBBP	$(C_4H_9O)(C_4H_9)_2PO$	甲苯	Zr(Ⅳ)
	膦氧化物	三丁基氧化膦	TBPO	$(C_4H_9)_3PO$	苯	UO_2^{2+}, Zr(Ⅳ)
		三辛基氧化膦(详见表2-36)	TOPO	$(C_8H_{17})_3PO$	纯萃取剂	Au^{3+}, Ce^{4+}, Ga^{3+}, Np^{4+}, Pu^{4+}, Ti(Ⅳ), [Ta(Ⅴ)]

续表

萃取剂类型		萃取剂名称	商品名或简称	分　子　式	稀释剂和水相组成	可萃取的元素①
烷基磷（膦）酸类	膦氧化物	三辛基氧化膦（详见表 2-36）	TOPO	$(C_8H_{17})_3PO$	环己烷	Bi^{3+}，CrO_4^{2-}，Fe^{3+}，Hf（Ⅳ），MoO_4^{2-}，Nb（Ⅴ）（酒石酸或乳酸），Pu（Ⅳ，Ⅵ），Sb（Ⅲ，Ⅴ）（$AlCl_3$），Sn（Ⅱ，Ⅳ），TcO_4^-（H_3PO_4），Th^{4+}，UO_2^{2+}，Zn^{2+}，Zr（Ⅳ），[Am^{3+}，As^{3+}]
					癸烷	TcO_4^-
					苯	UO_2^{2+}
	焦磷酸酯	焦磷酸四丁酯		$(C_4H_9O)_2P(O)O(O)P(OC_4H_9)_2$	苯	Ga^{3+}
	双膦酸酯	亚甲基双膦酸四丁酯		$(C_4H_9O)P(O)(CH_2)P(O)(OC_4H_9)_2$	HCl	Th^{4+}，UO_2^{2+}
	磷硫化物	三丁基硫化膦		$(C_4H_9)_3PS$	HCl	UO_2^{2+}
	砜	二烷基亚砜		R_2SO	HCl	UO_2^{2+}，Zr^{4+}，Pu^{4+}
离子缔合类		乙酸乙酯		$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-CH_2CH_3$	HCl	Au^{3+}，[As（Ⅴ），Hg^{2+}]
					SCN^-	Nb（Ⅴ），Ta（Ⅴ），[Ti（Ⅳ）]
		乙酸戊酯		$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-(CH_2)_4CH_3$	HCl	MoO_4^{2-}
		四苯钟离子（详见表 2-61）		$(C_6H_5)_4As^+$	三氯甲烷	ClO_3^-，ClO_4^-，CrO_4^{2-} 或 $Cr_2O_7^{2-}$，BrO_3^-，I^-，MnO_4^-，NO_3^-，ReO_4^-，SCN^-，[Cl^-，Br^-，NO_2^-]
		四苯鏻离子		$(C_6H_5)_4P^+$	三氯甲烷	ClO_3^-，ClO_4^{2-}，CrO_4^{2-}，I^-，MnO_4^-，ReO_4^-，SCN^-，[Br^-，NO_3^-]
		三苯锍离子		$(C_6H_5)_3S^+$	三氯甲烷	ClO_4^-，CrO_4^{2-}，I^-，MnO_4^-，ReO_4^-，[SCN^-]
		三苯锡离子		$(C_6H_5)_3Sn^+$	三氯甲烷	Br^-，Cl^-，I^-，NO_2^-，PO_4^{3-}，SCN^-，SeO_3^{2-}，[AsO_4^{3-}，$P_2O_7^{4-}$]
		$Fe(phen)_3^{2+}$②			硝基苯	$AuCl_4^-$，I^-，$PtCl_6^{2-}$
					正丁腈	ClO^-，PF_6^-，BF_4^-
					1，2-二氯乙烷	$TlCl_4^-$
		$Fe(dipy)_3^{2+}$③			1，2-二氯乙烷	CdI_4^{2-}，HgI_4^{2-}
		溴邻苯三酚红		$C_{19}H_{10}Br_2O_8S$	—	$Ag(phen)_2^+$
		四氯四碘荧光素		$C_{20}H_8I_4O_5$	—	$Co(phen)_3^{2+}$，$Cu(phen)_2^{2+}$，$Mn(phen)_3^{2+}$，$Ni(phen)_3^{2+}$，$Pb(phen)_2^{2+}$，$Pd(phen)_2^{2+}$，$Zn(phen)_3^{2+}$
		四丁铵硝酸盐		$(C_4H_9)_4N^+\cdot NO_3^-$	苯或甲苯	Pu^{4+}
					2-甲基-2-戊酮	UO_2^{2+}（$Al(NO_3)_3$）

续表

萃取剂类型	萃取剂名称	商品名或简称	分子式	稀释剂和水相组成	可萃取的元素①
协同萃取（详见表 2-39）	PMBP+TBP			苯	$Np^{4+}(H_3PO_4)$，Pr^{3+}，Ra^{2+}
				二甲苯	Ac^{3+}，Ba^{2+}，Bi^{3+}，Ce^{3+}，Sr^{2+}，Th^{4+}
				环己烷	Am^{3+}
				异戊醇	Sr^{2+}
	PMBP+TOPO			苯	Bk^{4+}，Cf^{3+}，Cm^{3+}
	TBP+HTTA			苯	$Ce^{3+}(HNO_3+H_2O_2)$
				环己烷	Co^{2+}
	TBP+N_{235}			磺化煤油	$Co^{2+}(HCl)$

① 方括号内的元素或离子只能部分被萃取，其萃取率一般小于 90%。
② phen 为邻菲罗啉。
③ dipy 为联吡啶。

三、螯合剂的离解常数

表 2-3 螯合萃取剂的离解常数（K_{H_2A}、K_{HA}）、分配系数 $K_{D(HA)}$ 和溶解度 S

有机试剂	pK_{H_2A}	pK_{HA}	$\lg K_{D(HA)}$（溶剂）	溶解度 S/mol·L^{-1}	温度 θ/℃	离子强度 I/mol·kg^{-1}
β-二酮类						
乙酰丙酮	—	8.94			25	—
	—	8.93			25	—
	—	8.95	0.77（苯）		20	—
	—	8.82	0.77（甲基异丁基酮）		25	—
	—	—	1.37（氯仿）		—	—
	—	8.95	—		30	—
	—	9.02	—		20	热力学常数
	—	—	1.37～1.00（氯仿）		—	(0～1.9)mol·L^{-1} $HClO_4$
	—	—	0.52～0.15（CCl_4）		—	(0～1.9)mol·L^{-1} $HClO_4$
	—	—	0.52（CCl_4）	1.72（0.1mol·L^{-1} $NaClO_4$）	20	0.1
	—	—	0.76（苯）		20	0.1
	—	—	1.40（氯仿）		20	0.1
	—	8.76	0.54（苯）		25	1.0
	—	—	1.21（氯仿）		25	1.0
	—	—	−0.05（正己烷）		25	0.1
	—	—	0.50（CCl_4）		25	0.1
	—	—	0.62（甲苯）		25	0.1
	—	—	0.74（苯）		25	0.1
	—	—	1.37（氯仿）		25	0.1
苯甲酰丙酮	—	8.70		2.36×10^{-3}（水）	25	—
	—	8.74	2.82（CCl_4）	1.9（CCl_4）	20	0.1
	—	—	3.14（苯）	2.5（苯）	25	0.1
	—	—	3.60（氯仿）	3.9（氯仿）	25	0.1
				2.0×10^{-3}（0.1mol·L^{-1} $NaClO_4$）	25	0.1
	—	8.24	2.79（苯）		25	1.0

续表

有机试剂	pK_{H_2A}	pK_{HA}	$\lg K_{D(HA)}$(溶剂)	溶解度 S/mol·L^{-1}	温度 θ/℃	离子强度 I/mol·kg^{-1}
苯甲酰丙酮	—	—	3.37(氯仿)		25	1.0
	—	8.96	3.14(苯)		25	0.1
			3.44(氯仿)		25	0.1
二苯甲酰甲烷	—	9.35	4.51(CCl_4)	1.3(CCl_4)	20	0.1
	—	—	5.35(苯)	1.8(苯)	20	0.1
	—	—	5.40(氯仿)	2.4(氯仿)	20	0.1
	—	—	—	6×10^{-6}(0.1mol·L^{-1} $NaClO_4$)	20	0.1
	—	8.95	—			
	—	9.2	5.2(氯仿)		30	—
二叔戊酰基甲烷	—	11.77	—		25	0.1
三氟乙酰丙酮	—	6.3	—		25	—
			0.18(苯)		—	2mol·L^{-1} $HClO_4$
			−0.50(正己烷)		25	0.1
			0.14(CCl_4)		25	0.1
			0.11(苯)		25	0.1
			0.29(氯仿)		25	0.1
呋喃甲酰三氟丙酮			0.87(苯)		—	2mol·L^{-1} $HClO_4$
吡咯甲酰三氟丙酮			0.47(苯)		—	2mol·L^{-1} $HClO_4$
苯甲酰三氟丙酮		6.3	—		25	—
硒茂甲酰三氟丙酮		6.32	1.92(苯)		25	0.1
噻吩甲酰三氟丙酮		6.23	—		25	—
			1.60(苯)		25	HTTA 为 0.1 mol·L^{-1}
			1.63～1.71(苯)		—	HTTA 为(0.1～1.7)mol·L^{-1}
			1.76(苯)		—	HTTA 为 1.7 mol·L^{-1}
		6.38	—		—	—
			1.69～2.65(苯)		—	0.6～6.1
		6.53	2.12(苯)		25	1.0
			1.52(二甲苯)		—	—
			0.68(正己烷)		25	0.1
			1.30(CCl_4)		25	0.1
			1.62(苯)		25	0.1
			1.73(氯仿)		25	0.1
			1.60(甲苯)		25	0.1
			1.54～1.58(CCl_4)		25	0.1
			1.84(氯仿)		25	0.1
			2.22(甲基异丁基酮)		25	0.1
硒茂甲酰丙酮		8.55	2.92(氯仿)		25	0.1
			3.00(苯)		25	0.1
噻吩甲酰丙酮			1.30(正己烷)		25	0.1
			2.06(CCl_4)		25	0.1
			2.40(苯)		25	0.1
苯甲酰硒茂甲酰甲烷		7.86	3.66(苯)		25	1.0
			3.90(氯仿)		25	1.0
呋喃甲酰硒茂甲酰甲烷		2.51	2.68(苯)		25	1.0
			3.10(氯仿)		25	1.0
噻吩甲酰硒茂甲酰甲烷		2.53	2.75(苯)		25	1.0
			3.17(氯仿)		25	0.1

续表

有机试剂	pK_{H_2A}	pK_{HA}	$\lg K_{D(HA)}$(溶剂)	溶解度 S/mol·L^{-1}	温度 θ/℃	离子强度 I/mol·kg^{-1}
二硒茂甲酰甲烷		2.50	3.15(苯)		25	0.1
			3.17(氯仿)		25	0.1
酚酮及其衍生物						
革酚酮	0.03	6.71	1.70(氯仿)		25	0.1
		7.00			20	—
β-异丙基革酚酮		7.04	3.37(氯仿)		25	0.1
γ-异丙基革酚酮		7.10	3.24(氯仿)		25	0.1
α-异丙基革酚酮		7.64			25	0.1
8-羟基喹啉及其衍生物						
8-羟基喹啉	4.8	10.4			18	—
	4.5	9.7			18	—
		10.38		6.12×10^{-3}(水)	25	—
	5.09	9.82	2.81(氯仿)	3.56×10^{-3}(水)	18	—
				2.55(氯仿)	18	—
	4.81	9.71			—	—
	5.27	9.68		3.78×10^{-3}(水)	20	—
	5.017	9.813			20,25	热力学常数
	5.05	9.85			—	0.2
			2.55(氯仿)		—	—
	5.00	9.66	2.66(氯仿)	2.63(氯仿)	25	0.1
			2.18(甲基异丁基酮)	3.56×10^{-3}(水)	25	0.1
	5.10	9.90			20	—
	5.33	9.60	2.6(苯)	1.19(苯)	18	0.1
			2.64(氯仿)		25	0.1
			2.06(CCl_4)		25	0.1
	5.19	9.69	2.09(苯)		25	0.1
			2.15(甲基异丁基酮)		25	0.5
			2.55(氯仿)		25	0.5
			2.3(氯仿)		—	—
	5.10	9.86	2.65(氯仿)		25	丁基溶纤剂存在
2-甲基-8-羟基喹啉	5.55	10.3	2.64(CCl_4)		25	—
			3.22(氯仿)		—	—
	5.65	10.15			—	0.2
	5.77	10.04	3.4(氯仿)	0.506(氯仿)	25	0.1
4-甲基-8-羟基喹啉			2.73(CCl_4)		25	0.1
			3.27(氯仿)		25	0.1
5-甲基-8-羟基喹啉	5.29	9.93	3.28(氯仿)	0.190(氯仿)	25	0.1
5-乙酰基-8-羟基喹啉	4.00	7.75	2.8(氯仿)	5.87×10^{-2}(氯仿)	25	0.1
5,7-二氯-8-羟基喹啉	2.9	7.4	3.86(氯仿)	1.19×10^{-2}(己醇)	25	0.1
			3.14(己醇)	3.02×10^{-2}(氯仿)	25	0.1
5,7-二溴-8-羟基喹啉	2.6	7.3	4.15(氯仿)		25	0.1
			3.36(己醇)		25	0.1
	3.30	7.2	4.35(氯仿)	1.09×10^{-2}(氯仿)	—	3mol·$L^{-1}$$NaClO_4$
5,7-二碘-8-羟基喹啉	2.7	8.0	4.15(氯仿)	5.85×10^{-2}(氯仿)	25	0.1

续表

有机试剂	pK_{H_2A}	pK_{HA}	$\lg K_{D(HA)}$(溶剂)	溶解度 S/mol·L^{-1}	温度 θ/℃	离子强度 I/mol·kg^{-1}
5-氯-7-碘-8-羟基喹啉	2.7	7.9	3.88(氯仿)		25	0.1
5-亚硝基-8-羟基喹啉	2.56	7.59			15	0.1
1-羟基吖啶	5.31	9.84			—	—
8-巯基喹啉	2.98	8.48			—	0
	2.05	8.29			20	—
	2.11	8.4~8.6			20	—
			2.51(氯仿)	3.4×10^{-4}(水)	—	—
			2.20(苯)		—	—
			1.90(CCl_4)		—	—
			0.60(乙酸戊酯)		—	0.2
	2.0	8.4			25	0.1
8-硒基喹啉	0.08	8.75			25	0.1
肟 类						
二甲基乙二肟(丁二酮肟)	10.6			5.4×10^{-3}(水)	25	0.5
				4.5×10^{-4}(氯仿)	—	—
				5.5×10^{-3}(水)	18	—
				6×10^{-5}(CCl_4)	—	—
				3.6×10^{-4}(氯仿)	—	—
			1.08(丁醇)	5.6×10^{-2}(丁醇)	—	—
			0.95(异戊醇)	4.5×10^{-2}(异戊醇)	—	—
	10.54	12.0	−0.92(氯仿)		25	0.1
α-糠偶酰二肟	9.8	11.25	−0.46(氯仿)	4.75×10^{-3}(氯仿)	25	0.1
1,2-环己二酮二肟	10.7	12.16	−0.96(氯仿)	1.9×10^{-2}(氯仿)	25	0.1
1,2-环庚二酮二肟	10.65	12.2	−0.7(氯仿)	8.35×10^{-3}	25	0.1
α-苯偶酰二肟			2.0(氯仿)		—	—
			10.5(氯仿)[①]		—	—
	10.12	11.8		10^{-3}(水)	25	0.1
水杨醛肟		7.4	2.1(氯仿)		30	0.1
亚硝基酚类						
1-亚硝基-2-萘酚		7.63	2.97(氯仿)	1.35(氯仿)	25	0.1
			2.55(甲基异丁基酮)	0.416(甲基异丁基酮)	25	0.1
				1.06×10^{-3}(水)	25	0.1
2-亚硝基-1-萘酚		7.24	2.11(氯仿)	9.6×10^{-2}(氯仿)	25	0.1
			2.23(甲基异丁基酮)	0.13(甲基异丁基酮)	25	0.1
				8.4×10^{-4}(水)	—	—
亚硝基芳胲类						
N-亚硝基-*N*-苯胲(铜铁试剂)		5.24			0	0
		4.28			25	—
		4.16	2.18(氯仿)		25	0.1
			1.93(甲基异丁基酮)		25	0.1
			1.80(乙醚)		13	—
			2.33(乙酸丁酯)		13~15	—
			3.34(CCl_4)		15	—
			2.15(氯仿)		20	—
		4.41	2.18(氯仿)		—	0
		4.11			25	—
			2.45(乙酸乙酯)		—	—
N-亚硝基-*N*-萘胲(新铜铁试剂)		3.91			25	—
		4.08	3.12(氯仿)		20	0
氧肟酸类						
苄基氧肟酸		8.9			20	0.5

续表

有机试剂	pK_{H_2A}	pK_{HA}	$\lg K_{D(HA)}$(溶剂)	溶解度 $S/mol\cdot L^{-1}$	温度 $\theta/℃$	离子强度 $I/mol\cdot kg^{-1}$
苄基氧肟酸		8.7			20	1.0
		8.1			—	0.25
噻吩-2-氧肟酸		7.77			—	—
N-苯甲酰-*N*-苯胲		8.15	2.33(氯仿)	0.739(氯仿)	25	0.1
				1.95×10^{-3}(水)	25	0.1
		7.97	2.33(氯仿)	2.6×10^{-3}(水)	20	1.0
			1.66(苯)		20	1.0
		8.5	2.23(氯仿)		20	0
				1.9×10^{-3}(水)	—	—
				2.6×10^{-2}(CCl_4)	—	—
				6.1×10^{-3}(甲苯)	—	—
				0.15(苯)	—	—
				0.58(氯仿)	—	—
				0.48(乙酸乙酯)	—	—
N-肉桂酰-*N*-苯胲		11.1			18	—
1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚及有关化合物						
1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚	2.9	11.2	4.0(CCl_4)		30	—
			5.4(氯仿)		30	—
	2.9	11.5	5.1(氯仿)		—	—
4-(2-吡啶偶氮)-1-萘酚	3.1	9.5	4.3(氯仿)		—	—
2-(2-吡啶偶氮)-4-甲酚	2.6	9.15			—	—
1-(2-噻唑偶氮)-2-萘酚	1.90	12.2	3.64(苯)		—	—
双硫腙及其衍生物						
二苯硫卡巴腙(双硫腙)			8.7～8.8(CCl_4)①		—	—
			9.5(氯仿)①		—	—
		4.82	4.04(CCl_4)①	2×10^{-7}(水)	—	—
		4.46		2.5×10^{-7}(水)	25	0.1
		4.55	8.80(CCl_4)①		25	0.14
			9.09(苯)①		—	—
			7.44(环己烷)①		—	—
			10.58(氯仿)①		—	—
			8.92(CCl_4)①	2.5×10^{-3}(CCl_4)	—	乙酸盐缓冲液
			9.02(CCl_4)①		—	0.1mol·L^{-1}KCN
			10.62(氯仿)①	6.8×10^{-2}(氯仿)	—	乙酸盐缓冲液
			10.64(氯仿)①		—	0.1mol·L^{-1} KCN
			11.0(异戊醇)①	9.5×10^{-2}(异戊醇)	—	—
				3.1×10^{-3}(CCl_4)	20	—
				1.65×10^{-2}(苯)	20	—
				9.2×10^{-2}(氯仿)	20	—
	4.3		5.9(氯仿)		25	0.1
对,对'二甲基双硫腙			10.6(CCl_4)①	6.3×10^{-4}(CCl_4)	—	—
对,对'二氯双硫腙			8.04(CCl_4)①	1.3×10^{-3}(CCl_4)	—	—
对,对'二溴双硫腙			8.27(CCl_4)①	1.5×10^{-3}(CCl_4)	—	—
对,对'二碘双硫腙			8.9(CCl_4)①	1.5×10^{-3}(CCl_4)	—	—
二(α-萘基)硫卡巴腙			11.0(CCl_4)①		—	—

续表

有机试剂	pK_{H_2A}	pK_{HA}	$\lg K_{D(HA)}$(溶剂)	溶解度 $S/mol\cdot L^{-1}$	温度 $\theta/℃$	离子强度 $I/mol\cdot kg^{-1}$
			8.6(氯仿)		25	0.25
二(β-萘基)硫卡巴腙			12.7(CCl_4)		—	—
二乙基氨荒酸		3.35			0	—
			2.38(CCl_4)①		20	—
			3.37(氯仿)①		20	—
3,4-二巯基甲苯		5.4			—	—
烷基二硫代磷酸						
二乙基二硫代磷酸		−1.10	0.45(CCl_4)		—	1.0
二异丙二硫代磷酸		0.0	1.9(CCl_4)		—	1.0
二正丁基二硫代磷酸		0.22	2.52(CCl_4)		—	1.0
二异丁基二硫代磷酸		0.10	2.63(CCl_4)		—	1.0
			2.54(甲基异丁基酮)		—	1.0
烷基磷酸						
二乙基磷酸		0.73	0.35～0.41(己醇)	1.11(水)	25	0.1～1.0
			−0.67～−0.56		25	0.1～1.0
			−1.75(异戊醇)	(2.19)②	25	0.1～1.0
			−2.05(氯仿)	(4.46)②	25	0.1～1.0
			−2.14(硝基苯)	(3.61)②	25	0.1～1.0
二正丁基磷酸		1.00			25	0.1mol·L^{-1} $NaClO_4$
			1.97(磷酸三丁酯)	(−0.12)②	—	0.1mol·L^{-1} HNO_3
			1.36(甲基异丁基酮)	(1.19)②	—	0.1mol·L^{-1} HNO_3
			0.52(异丙醚)	(2.29)②	—	0.1mol·L^{-1} HNO_3
			0.24(氯仿)	(4.61)②	—	0.1mol·L^{-1} HNO_3
			0.34(氯仿)	(4.21)②	—	0.1mol·L^{-1} $HClO_4$
			0.28(氯仿)	(4.36)②	—	0.1mol·L^{-1} $HClO_4$
			−0.14(硝基苯)	(3.55)②	—	1mol·L^{-1} HNO_3
			−0.14(丁醚)	(3.14)②	—	0.1mol·L^{-1} $HClO_4$
			−0.42(苯)	(4.88)②	—	1mol·L^{-1} HNO_3
			−0.70(甲苯)	(5.09)②	—	1mol·L^{-1} HNO_3
			−0.91(CCl_4)	(5.33)②	—	1mol·L^{-1} HNO_3
			−1.44(CCl_4)	(6.49)②	—	0.1mol·L^{-1} HNO_3
			−1.96(煤油)	(5.78)②	—	1mol·L^{-1} HNO_3
			−2.34(正己烷)	(6.87)②	—	0.1mol·L^{-1} HNO_3
正丁基磷酸	1.89	6.84			—	—
磷酸二(2-乙基)己基酯		1.40	3.42(正辛烷)	(4.47)②	—	0.1
其他试剂						
水杨酸		2.82	0.5(氯仿)		25	0.1
			2.51(甲基异丁基酮)		25	0.1
			1.81(糠醇)	1.115(糠醛)	—	—
				0.17(氯仿)	—	—
				1.6×10^{-2}(水)	—	—
2-羟基-1,4-萘醌		2.37	2.01(苯)		25	0.1
			2.25(氯仿)		—	—
二苯基卡巴腙		8.5	0.88(CCl_4)	2.75×10^{-3}(CCl_4)	25～23	0.1
			1.59(甲苯)	10^{-2}(甲苯)	—	—
				3.8×10^{-3}(水)	—	—
2-巯基苯并噻唑		7.8	2.2(氯仿)		30	0.1
			0.9(甲基异丁基酮)		—	—

① 指($pK_{HA}+\lg K_{D(HA)}$)或($pK_{H_2A}+\lg K_{D(HA)}$)值。

② 二聚常数$\frac{[H_2A_2]_{有}}{[HA]^2_{有}}$。

四、金属螯合物的萃取常数

表 2-4 某些金属螯合物的萃取常数和 $pH_{1/2}$ 值[1]

金属离子	HAA/苯[2]		HBA/苯[3]		HBM/苯[4]		HTTA/苯[5]		HOx/氯仿[6]		HCup/氯仿[7]		H_2Dz/CCl_4[8]	
	$\lg K_{ex}$	$pH_{1/2}$	$\lg K_{ex}$	$pH_{1/2}$	$\lg K_{ex}$	$pH_{1/2}$	$\lg K_{ex}$	$pH_{1/2}$	$\lg K_{ex}$	$pH_{1/2}$	$\lg K_{ex}$	$pH_{1/2}$	$\lg K_{ex}$	$pH_{1/2}$
Ac^{3+}	—	—	—	—	—	—	—	4.6	—	—	—	—	—	—
Ag^{+}	不萃取	—	-7.81	8.9	-8.58	9.9	—	—	-4.5	6.51	—	—	7.18	-3.2
Al^{3+}	-6.48	3.30	-7.60	3.60	-8.92	4.00	-5.23	2.48	-5.22	2.87	-3.50	2.51	不被萃取	—
Am^{3+}	—	—	—	—	—	—	-7.46	3.22	—	—	—	—	不被萃取	—
Ba^{2+}	不萃取	—	不萃取	—	—	12	-14.4	8.0	-20.9	—	不萃取	—	不被萃取	—
Be^{2+}	-2.79	2.45	-3.88	2.94	-3.46	2.73	-3.2	2.33	-9.62	5.81	-1.54	2.70	不被萃取	—
Bi^{3+}	不萃取	—	—	9.2	—	10.5	—	1.8	-1.2	2.13	5.07	-0.4	9.98	0.7
Bk^{3+}	—	—	—	—	—	—	-6.8	3.0	—	—	—	—	不被萃取	—
Ca^{2+}	不萃取	—	-18.28	10.1	-18.0	9.9	-12.0	6.7	-17.89	10.38	不萃取	—	不被萃取	—
Cd^{2+}	不萃取	—	-14.11	8.1	-13.98	8.0	—	—	-5.29	4.65	—	—	2.14	2.9
Ce^{3+}	—	—	—	—	—	—	-9.43	3.88	—	—	—	—	不被萃取	—
Cf^{3-}	—	—	—	—	—	—	-7.1	3.1	—	—	—	—	不被萃取	—
Cm^{3+}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	不被萃取	—
Co^{2+}	—	—	-11.11	6.60	-10.78	6.40	-6.7	4.1	-2.16	3.21	-3.56	3.1	1.53	3.2
Cu^{2+}	-3.93	2.90	-4.17	3.00	-3.80	2.90	-1.32	1.38	1.77	1.51	2.66	0.03	10.53	-1.3
Dy^{3+}	—	—	—	—	—	—	-7.03	3.08	—	—	—	—	不被萃取	—
Er^{3+}	—	—	—	—	—	—	-7.2	3.1	—	—	—	—	不被萃取	—
Eu^{3+}	—	—	-18.9	7.3	—	—	-7.66	3.29	—	—	—	—	不被萃取	—
Fe^{3+}	-1.39	1.60	-0.50	1.20	-1.93	1.70	3.3	-0.24	4.11	1.00	9.8	-2.0	不被萃取	—
Fm^{3+}	—	—	—	—	—	—	-6.8	3.0	—	—	—	—	不被萃取	—
Ga^{3+}	-5.51	2.90	-6.34	3.10	-5.76	2.90	-7.57	3.26	3.72	1.07	4.92	-0.3	1.3	3.6
Hf^{4+}	—	4	—	—	—	—	7.8	-1.5	—	1.3	—	0	不被萃取	—
Hg^{2+}	—	—	—	3.7	—	3.9	—	—	-3	—	0.91	0.85	26.85	-9.4
Ho^{3+}	—	—	—	—	—	—	-7.25	3.15	—	—	—	—	不被萃取	—
In^{3+}	-7.20	3.95	-9.30	4.10	-7.61	3.60	-4.34	2.20	0.89	1.54	2.42	0.50	4.84	2.4
La^{3+}	—	—	-20.46	7.96	-19.46	7.42	—	—	-16.37	6.46	-6.22	3.4	不被萃取	—
Lu^{3+}	—	—	—	—	—	—	-6.77	2.99	—	—	—	—	不被萃取	—
Mg^{2+}	—	9.4	-16.65	9.38	-14.72	8.50	—	—	-15.13	9.61	—	—	不被萃取	—
Mn^{2+}	—	—	-14.63	8.30	-13.71	7.80	-1	—	—	5.66	—	—	不被萃取	—
H_2MoO_4	—	—	—	—	—	—	—	—	9.88	—	—	—	不被萃取	—
Nd^{3+}	—	—	—	—	—	—	-8.58	3.59	—	—	—	—	1.18	3.4
Ni^{2+}	—	—	-12.12	6.9	-11.02	6.4	—	5	-2.18	2.38	—	—	不被萃取	—
Pa^{4+}	—	—	—	—	—	—	6.72	-0.94	—	—	—	—	0.44	3.8
Pb^{2+}	-10.15	6.2	-9.61	5.6	-9.45	5.6	-5.2	3.34	-8.04	5.04	-1.53	2.06	>27	—
Pd^{2+}	—	<0	1.2	0.4	—	1.8	—	—	15	—	—	—	不被萃取	—
Pm^{3+}	—	—	—	—	—	—	-8.05	3.42	—	—	—	—	不被萃取	—
Po	—	—	—	—	—	—	—	0.89	—	—	—	—	不被萃取	—
Pr^{3+}	—	—	—	—	—	—	-8.85	3.68	—	—	—	—	不被萃取	—
Pu^{3+}	—	—	—	—	—	—	-4.44	2.21	—	—	—	—	不被萃取	—
Pu^{4+}	—	—	—	—	—	—	6.85	-0.97	—	—	—	—	不被萃取	—
PuO_2^{2+}	—	—	—	—	—	—	-1.82	1.64	—	—	—	—	不被萃取	—
Sc^{3+}	-5.83	2.95	-5.99	3.10	-6.04	3.05	-0.77	0.99	-6.64	3.57	3.32	0.2	不被萃取	—
Sm^{3+}	—	—	—	—	—	—	-7.68	3.29	-13.41	5.7	—	—	不被萃取	—
Sn^{2+}	—	5	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	2	3
Sr^{2-}	—	—	-20	11.5	-20.9	11.1	-14.1	7.8	-19.71	12.06	不被萃取	—	不被萃取	—
Tb^{3+}	—	—	—	—	—	—	-7.51	3.24	—	—	—	—	不被萃取	—

续表

金属离子	HAA/苯②		HBA/苯③		HBM/苯④		HTTA/苯⑤		HOx/氯仿⑥		HCup/氯仿⑦		$H_2Dz/CCl_4$⑧	
	$\lg K_{ex}$	$pH_{1/2}$	$\lg K_{ex}$	$pH_{1/2}$	$\lg K_{ex}$	$pH_{1/2}$	$\lg K_{ex}$	$pH_{1/2}$	$\lg K_{ex}$	$pH_{1/2}$	$\lg K_{ex}$	$pH_{1/2}$	$\lg K_{ex}$	$pH_{1/2}$
Th^{4+}	−12.16	4.70	−7.68	2.9	−6.38	2.60	0.8	0.48	−7.18	2.91	4.4	0.25	不被萃取	—
Ti^{4+}	—	—	—	2.4	—	2.5	—	—	—	1.45	—	<0	不被萃取	—
Tl^{+}	—	—	—	—	—	—	−5.2	5.9	—	11	—	—	−3.3	7.3
Tl^{3+}	—	1.3	—	4.0	—	3.8	—	2.78	5	2.05	—	—	不被萃取	—
Tu^{3+}	—	—	—	—	—	—	−6.96	3.05	—	—	—	—	不被萃取	—
U^{4+}	5.2	2.7	—	—	—	—	5.3	0.58	—	—	—	—	不被萃取	—
UO_2^{2+}	—	—	−4.68	3.82	−4.12	3.56	−2.26	1.79	−1.60	2.60	—	—	不被萃取	—
VO_2^{+}	—	—	—	—	—	—	—	3.3	1.67	0.88	—	<0	不被萃取	—
Y^{3+}	—	—	−16.95	6.86	—	—	−7.39	3.2	—	6	—	—	不被萃取	—
Yb^{3+}	—	—	—	—	—	—	−6.72	2.79	—	—	—	—	不被萃取	—
Zn^{2+}	—	—	−10.79	6.50	−10.67	6.4	—	—	−2.41	3.30	—	7.4	2.3	2.8
Zr^{4+}	—	—	—	3.4	—	3.3	9.15	−1.5	—	1.01	—	<0	不被萃取	—

① ($I=0.1mol\cdot kg^{-1}$, $\theta=(20\sim25)$℃。

② HAA(乙酰丙酮)在苯中的浓度为 $0.1mol\cdot L^{-1}$, $pK_a=8.62$。

③ HBA(苯甲酰丙酮)在苯中的浓度为 $0.1mol\cdot L^{-1}$, $pK_a=8.23$。

④ HBM(二苯甲酰甲烷)在苯中的浓度为 $0.1mol\cdot L^{-1}$, $pK_a=4.04$。

⑤ HTTA(噻吩甲酰三氟丙酮)在苯中的浓度为 $0.2mol\cdot L^{-1}$, $pK_a=6.46$。

⑥ HOX(8-羟基喹啉)在氯仿中的浓度为 $0.1mol\cdot L^{-1}$, $pK_a=9.81$。

⑦ HCup(铜铁试剂)在氯仿中的浓度为 $0.05mol\cdot L^{-1}$, $pK_a=4.16$。

⑧ H_2DZ(双硫腙)在四氯化碳中的浓度为 $0.0001mol\cdot L^{-1}$, $pK_a=4.50$。

表 2-5 稀土元素在某些体系中的分配比 *D*

被萃取元素	萃取剂	水相	分配比 *D*
La	乙醚	$0.1mol\cdot L^{-1}La(NO_3)_3$, $1.0mol\cdot L^{-1}$ HNO_3, $LiNO_3$ 饱和溶液	1.4×10^{-4}
Ce^{4+}		$0.1mol\cdot L^{-1}Ce(NO_3)_3$, $1.0mol\cdot L^{-1}$ HNO_3, $LiNO_3$ 饱和溶液	0.31
		$0.1mol\cdot L^{-1}Ce(NO_3)_3$, $1.0mol\cdot L^{-1}$ HNO_3, NH_4NO_3 饱和溶液	0.10
		$0.1mol\cdot L^{-1}Ce(NO_3)_3$, $3.0mol\cdot L^{-1}$ HNO_3, NH_4NO_3 饱和溶液	5.37
	硝基甲烷	$Ce(NO_3)_4$(指示浓度①) $4.0mol\cdot L^{-1}Ca(NO_3)_2$, $3.0mol\cdot L^{-1}$ HNO_3	7.10
Y	异戊醇	$0.055mol\cdot L^{-1}$水杨酸钇 $100g\cdot L^{-1}$ 水杨酸 $pH\begin{cases}3.5\\4.0\end{cases}$	1.0 $E\approx100\%$
La	异戊醇	$0.036mol\cdot L^{-1}$水杨酸镧 $100g\cdot L^{-1}$ 水杨酸 $pH\begin{cases}4.15\\4.5\end{cases}$	1.0 $E\approx100\%$
		$0.036mol\cdot L^{-1}$水杨酸钸 $100g\cdot L^{-1}$ 水杨酸 $pH\begin{cases}4.6\\5.0\end{cases}$	1.0 $E\approx100\%$
	5,7-二氯-8-羟基喹啉($0.02mol\cdot L^{-1}$)的氯仿溶液	$10^{-3}mol\cdot L^{-1}$ Nd^{3+} $pH\begin{cases}6.8\\7.94\end{cases}$	1.0 $E\approx100\%$

续表

被萃取元素	萃取剂	水相	分配比D				
Er	5,7-二氯-8-羟基喹啉(0.02mol·L^{-1})在$CHCl_3$中	≈10^{-3}mol·L^{-1} Er^{3+}					
		pH 6.7	1.0				
		pH >8.3	E≈100%				
La	5,7-二氯-8-羟基喹啉(0.02mol·L^{-1})在$CHCl_3$中	≈10^{-5}mol·L^{-1} La^{3+},0.1mol·L^{-1} $NaClO_4$					
		pH 5.15	9.77×10^{-3}				
		pH 5.35	3.54×10^{-2}				
		pH 5.46	1.74×10^{-1}				
		pH 6.12	3.24				
		pH 6.51	26.9				
		pH 6.61	229.0				
Ce^{3+}	三辛胺(10%)的二甲苯溶液	$Ce(NO_3)_3$(指示浓度) (1.0~6.0)mol·$L^{-1}$$HNO_3$	<10^{-3}~2×10^{-3}				
Y,La,Ce^{3+},Pr	磷酸三丁酯	$RE(NO_3)_3$[2]HNO_3	Y	La	Ce^{3+}	Pr	
		指示浓度 0.7mol·L^{-1}	0.04	0.08	0.10	0.06	
		指示浓度 3.0mol·L^{-1}	0.24	0.12	0.17	0.22	
		指示浓度 5.0mol·L^{-1}	0.69	0.09	0.14	0.20	
		指示浓度 8.0mol·L^{-1}	2.4	0.06	0.09	0.15	
		指示浓度 12.0mol·L^{-1}	27	0.09	0.14	0.30	
		指示浓度 15.0mol·L^{-1}	220	0.22	0.42	0.81	
Nd,Pm,Sm,Eu	磷酸三丁酯	$RE(NO_3)_3HNO_3$	Nd	Pm	Sm	Eu	
		指示浓度 0.5mol·L^{-1}	0.05	0.08	0.06	…	
		指示浓度 3.0mol·L^{-1}	0.34	0.36	0.41	0.43	
		指示浓度 5.0mol·L^{-1}	0.30	0.36	0.46	0.52	
		指示浓度 8.0mol·L^{-1}	0.23	0.33	0.50	0.67	
		指示浓度 12.0mol·L^{-1}	0.50	1.03	1.70	2.7	
		指示浓度 15.0mol·L^{-1}	1.65	2.9	6.6	12.6	
		指示浓度 18.4mol·L^{-1}	…	13.2	…	59	
Gd,Tb,Dy,Ho	磷酸三丁酯	$RE(NO_3)_3HNO_3$	Gd	Tb	Dy	Ho	
		指示浓度 0.7mol·L^{-1}	0.10	…	0.07	0.07	
		指示浓度 3.0mol·L^{-1}	0.37	0.43	0.45	0.38	
		指示浓度 5.0mol·L^{-1}	0.50	0.70	0.69	0.71	
		指示浓度 12.0mol·L^{-1}	4.3	7.30	10.5	16.7	
		指示浓度 15.0mol·L^{-1}	22.6	46.3	65.6	94.0	
Er,Tu,Yb,Lu	磷酸三丁酯	$RE(NO_3)_3HNO_3$	Er	Tu	Yb	Lu	
		指示浓度 0.6mol·L^{-1}	0.04	0.03	0.02	0.02	
		指示浓度 3.0mol·L^{-1}	0.48	0.28	0.41	0.17	
		指示浓度 5.0mol·L^{-1}	0.85	0.78	1.15	0.74	
		指示浓度 8.0mol·L^{-1}	2.20	2.8	3.6	5.2	
		指示浓度 12.0mol·L^{-1}	23.2	32	43	56	
		指示浓度 15.0mol·L^{-1}	108	179	220	370	
		指示浓度 17.0mol·L^{-1}	505	…	796	…	
la,Pr,Nd,Sm,Eu,Gd,Dy,Y,Ho,Er,Tu,Yb	磷酸三丁酯	(0.05~0.1)mol·$L^{-1}$$RE(NO_3)_3$ 8.0mol·L^{-1} NH_4NO_3 pH=4.5	La	Pr	Nd	Sm	Eu
			58	102	157	305	454
			Gd	Dy	Y	Ho	Er
			397	415	522	700	509
			Tu	Yb			
			485	317			

续表

被萃取元素	萃 取 剂	水 相	分配比 D
Ce^{3+}	磷酸三丁酯(48%)的煤油溶液	$Ce(NO_3)_3$ HNO_3 $NaNO_3$	
		指示浓度 $4.00mol \cdot L^{-1}$ $2.00mol \cdot L^{-1}$	0.030
		指示浓度 $1.50mol \cdot L^{-1}$ $4.50mol \cdot L^{-1}$	0.113
		指示浓度 $0.50mol \cdot L^{-1}$ $5.50mol \cdot L^{-1}$	0.56
		指示浓度 $0.20mol \cdot L^{-1}$ $5.8mol \cdot L^{-1}$	1.90
		指示浓度 $0.05mol \cdot L^{-1}$ $5.95mol \cdot L^{-1}$	8.6
		指示浓度 $0.005mol \cdot L^{-1}$ $6.00mol \cdot L^{-1}$	17.6
Y, La, Ce^{3+}, Pm, Eu	磷酸三丁酯(48%)的煤油溶液	$RE(NO_3)_3$ HNO_3	Y La Ce Pm Eu
		指示浓度 $0.5mol \cdot L^{-1}$	0.01 … 0.02 0.03 0.04
		指示浓度 $3.0mol \cdot L^{-1}$	0.07 … 0.05 0.11 0.16
		指示浓度 $5.0mol \cdot L^{-1}$	0.11 0.02 0.02 0.08 0.16
		指示浓度 $8.0mol \cdot L^{-1}$	0.25 0.01 0.02 0.06 0.14
		指示浓度 $12.0mol \cdot L^{-1}$	3.4 0.01 0.03 0.22 0.47
La, Ce^{3+}, Pr, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb	磷酸二丁酯($0.1mol \cdot L^{-1}$)在二丁醚中	$RE(NO_3)_3$(指示浓度) $0.1mol \cdot L^{-1} HClO_4$	La Ce Pr Pm Sm 2.6 10.0 8.1 27.8 4.8 Eu Gd Tb 94 110 533
Tb, Ho, Y, Tm, Lu	磷酸二丁酯的二丁醚溶液 $0.01mol \cdot L^{-1}$溶液 $0.01mol \cdot L^{-1}$溶液	$0.1mol \cdot L^{-1} HClO_4$	Tb Ho Y Tm Lu 0.02 0.010 0.015 0.10 0.81 1.2 10 12 81 480
Ce^{3+}, Y, Eu	磷酸二丁酯($0.1mol \cdot L^{-1}$)的苯溶液	$RE(NO_3)_3$ HNO_3	Ce Y Eu
		指示浓度 $0.1mol \cdot L^{-1}$	6.1×10^{-1} 2.2×10^{-2} 4×10^{-1}
		$0.5mol \cdot L^{-1}$	1.5×10^{-2} 9.5 9×10^{-2}
Ce^{3+}, Pm, Eu, Y, Tu	磷酸二戊酯($0.98mol \cdot L^{-1}$)的苯溶液	$RE(NO_3)_3$(指示浓度)	Ce Pm Eu Y Tu
		$2.5mol \cdot L^{-1} HNO_3$	0.0017 0.019 0.096 1.80 11.5
Y, La	二(2-乙基己基)磷酸($1.5 mol \cdot L^{-1}$)的甲苯溶液	$RECl_3$ HCl	Y La
		指示浓度 $0.05mol \cdot L^{-1}$	$>10^5$ 50
		指示浓度 $0.1mol \cdot L^{-1}$	$>10^4$ 6
		指示浓度 $0.5mol \cdot L^{-1}$	1.7×10^2 1×10^{-2}
Pm, Y, Lu	二(2-乙基己基)磷酸($0.75mol \cdot L^{-1}$)的甲苯溶液	$RECl_3$ HCl	Pm Y Lu
		指示浓度 $0.15mol \cdot L^{-1}$	1.2 5.9×10^2 2.4×10^3
		指示浓度 $0.55mol \cdot L^{-1}$	2.4×10^{-2} 10 50
Ce^{4+}, Ce^{3+}, La, Pr	二(2-乙基己基)磷酸($0.30mol \cdot L^{-1}$)的庚烷溶液	$RE(NO_3)_3$或$Ce(NO_3)_3$(指示浓度)	Ce^{4+} Ce^{3+} La Pr
		$10.0mol \cdot L^{-1}$ HNO_3	4×10^3 1×10^{-3} 3×10^{-4} 5×10^{-4}
Pm, Eu, Tm			Pm Eu Tm 1×10^{-3} 5×10^{-3} 0.12
La, Ce^{3+}, Pm, Eu, Y	二(2-乙基己基)磷酸($0.48mol \cdot L^{-1}$)的甲苯溶液	$RECl_3$ HCl	La Ce Pm Eu Y
		指示浓度 $2.0mol \cdot L^{-1}$	0.32 0.46 0.79 1.09 0.79
		指示浓度 $6.0mol \cdot L^{-1}$	0.03 0.05 0.10 0.14 0.14
		指示浓度 $12.0mol \cdot L^{-1}$	0.17 0.30 0.56 0.92 2.4

① 指示浓度系指以前所标明的浓度，稀土硝酸盐和氯化物的浓度均为0.1。

② RE代表稀土元素。

表 2-6 各种金属离子与一元二烷基磷酸(HX)的萃取常数 K_{ex}

离子	HX 中的烷基	稀释剂	浓度范围/mol·L^{-1}		$\lg K_{ex}$
			水溶液	有机溶剂	
Be^{2+}	二丁基	甲苯	0.25 HNO_3	0.05～0.5	1.55
Be^{2+}	二(2-乙基己基)	甲苯	0.25 HNO_3	0.05～0.5	1.28
Be^{2+}	二异辛基	甲苯	0.25 HNO_3	0.05～0.5	1.45
Be^{2+}	二正辛基	甲苯	0.25 HNO_3	0.05～0.5	1.71
Be^{2+}	二异癸基	甲苯	0.25 HNO_3	0.05～0.5	1.48
Be^{2+}	二正癸基	甲苯	0.25 HNO_3	0.05～0.5	1.73
Be^{2+}	二(1-异丁基-3,5-二甲基己基)	甲苯	0.25 HNO_3	0.05～0.5	1.78
Fe^{3+}	二(2-乙基己氧基)	正辛烷	0.5～2 $HClO_4$	0.01～0.3	6.54
Y^{3+}	二正丁基	氯仿	0.1 HNO_3	0.003～0.1	3.23
Y^{3+}	二异戊基	苯	0.2～2 HNO_3	0.5～1	2.49
Y^{3+}	二正丁基	乙醚	0.1 $HClO_4$	0.001～0.5	5.08
La^{3+}	二正丁基	乙醚	0.1 $HClO_4$	0.001～0.5	1.30
La^{3+}	二正丁基	CCl_4	0.1 $HClO_4$	0.001～0.5	1.70
Ce^{3+}	二正丁基	乙醚	0.1 $HClO_4$	0.001～0.5	1.90
Ce^{3+}	二正丁基	CCl_4	0.1 $HClO_4$	0.001～0.5	2.00
Pr^{3+}	二正丁基	乙醚	0.1 $HClO_4$	0.001～0.5	2.00
Pm^{3+}	二正丁基	乙醚	0.1 $HClO_4$	0.001～0.5	2.40
Sm^{3+}	二正丁基	乙醚	0.1 $HClO_4$	0.001～0.5	2.70
Eu^{3+}	二正丁基	乙醚	0.1 $HClO_4$	0.001～0.5	3.08
Eu^{3+}	二正丁基	CCl_4	0.1 $HClO_4$	0.001～0.5	3.60
Gd^{3+}	二正丁基	乙醚	0.1 $HClO_4$	0.001～0.5	3.30
Gd^{3+}	二正丁基	CCl_4	0.1 $HClO_4$	0.001～0.5	3.81
Tb^{3+}	二正丁基	乙醚	0.1 $HClO_4$	0.001～0.5	4.08
Ho^{3+}	二正丁基	乙醚	0.1 $HClO_4$	0.001～0.5	4.90
Ho^{3+}	二正丁基	CCl_4	0.1 $HClO_4$	0.001～0.5	5.40
Tm^{3+}	二正丁基	乙醚	0.1 $HClO_4$	0.001～0.5	5.90
Lu^{3+}	二正丁基	乙醚	0.1 $HClO_4$	0.001～0.5	6.81
Lu^{3+}	二正丁基	CCl_4	0.1 $HClO_4$	0.001～0.5	7.40
Pu^{3+}	二正丁基	乙醚	0.1 $HClO_4$	0.001～0.5	2.60
Pu^{3+}	二正丁基	CCl_4	0.1 $HClO_4$	0.001～0.5	2.90
Am^{3+}	二正丁基	乙醚	0.1 $HClO_4$	0.001～0.5	1.89
Am^{3+}	二正丁基	CCl_4	0.1 $HClO_4$	0.001～0.5	2.30
Cm^{3+}	二正丁基	乙醚	0.1 $HClO_4$	0.001～0.5	1.89
Cf^{3+}	二正丁基	乙醚	0.1 $HClO_4$	0.001～0.5	3.50
Es^{3+}	二正丁基	乙醚	0.1 $HClO_4$	0.001～0.5	3.30
UO_2^{2+}	二(2-乙基己基)	正己烷	0.4～2 $HClO_4$	0.05～1.0	4.60
UO_2^{2+}	二(2-乙基己基)	煤油			4.53
UO_2^{2+}	二正丁基	甲苯	1 HNO_3	0.001～0.1	4.56
UO_2^{2+}	二正丁基	氯仿	1 $HClO_4$	0.001～0.5	3.58
UO_2^{2+}	二正丁基	己酮	1 $HClO_4$	0.001～0.5	4.50
UO_2^{2+}	二(β-萘基)	氯仿	1 $HClO_4$	0.0001～0.001	5.24
UO_2^{2+}	二苄基	氯仿	1 $HClO_4$	0.0001～0.001	4.88
UO_2^{2+}	二(对甲苯基)	氯仿	1 $HClO_4$	0.0001～0.001	4.60
UO_2^{2+}	二苯基	氯仿	1 $HClO_4$	0.0001～0.001	4.80

表 2-7 某些二价金属离子混合螯合物的萃取常数 K_{ex}

金属离子	萃取剂①		有机溶剂	水相	$\lg K_{ex,20}$	$\lg K_{ex,11}$	$\lg K_{ex,02}$
	HA	HB					
Cu^{2+}	TTA	IPT	CCl_4	$0.1mol \cdot L^{-1} NaClO_4$	−1.08	0.80	0.95
			$CHCl_3$		−1.25	0.91	1.60
			MIBK		−0.94	0.52	1.05
Cu^{2+}	TTA	AA	$CHCl_3$	$0.1mol \cdot L^{-1} NaNO_3$	−1.23	−1.95	−2.98
					−0.73	−2.04	−3.76
			MIBK		−1.05	−2.38	−3.78
Cu^{2+}	AA	TTA	C_6H_6	$2mol \cdot L^{-1} LiCl$	−4.32②	−2.32	−1.32
	AA	BZA	C_6H_6		−4.58②	−4.10	−4.24
	BFA	TTA	C_6H_6		−1.72	−1.22	−1.32
Zn^{2+}	TTA	IPT	CCl_4	$0.1mol \cdot L^{-1} Na_2CO_3$	−8.04	约−6.7	约−7.0
			$CHCl_3$		−8.13	−7.06	−7.01
			MIBK		−5.69	−4.97	−4.53
UO_2^{2+}	BFA	TTA	C_6H_6	$2mol \cdot L^{-1} LiCl$	−3.38	−2.70	−2.62
	AA	TTA	C_6H_6		−6.08	−3.10	−2.12
	AA	BZA	C_6H_6		−6.16	−5.74	−5.92

① IPT:β-异丙基草酚酮;AA:乙酰丙酮;BZA:苯甲酰丙酮;BFA:苯甲酰三氟丙酮。

② Cu^{2+}-AA 这两个萃取常数是在不同 pH 值下测定的,它们间的差别可能是由于水相中生成 AA 螯合物所引起的。

五、有机化合物的萃取常数

表 2-8 某些有机化合物在异丁醇-水、乙醚-水体系中的萃取常数 K_{ex}

化合物	温度 θ/℃	水中浓度/ $mol \cdot L^{-1}$	K_{ex}	
			异丁醇-水	乙醚-水
C_1				
甲 胺	20	0.670	0.62	0.023
甲 醇	20	1.920	—	0.14
尿 素	19	3.090	0.13	0.00047
甲 酸	18	0.0476 ~0.836	—	0.37 ~0.42
氢氰酸	—	—	—	2.4
甲 醛	20	0.0582	—	0.11
甲酰胺	19	1.738	0.22	0.0014
氨基氰	—	0.050	—	0.11
C_2				
乙酰胺	19	1.750	0.33	0.0025
乙 腈	20	0.624	—	0.60
羟基乙酸	21	0.0783 ~0.748	0.35 ~0.33	0.028
二甲胺	21	0.0479	1.2	0.055
氰(基)胍(双氰胺)	19	0.170	0.43	0.0029
碘乙酸	20	0.0845	—	7.2
氨基甲酸甲酯	23	0.400	—	0.14
甲基尿素	19	0.982	0.24	0.0012
三氯乙酸	—	0.0188 ~0.105	—	4.2~10
氯乙酸	18	0.0260 ~0.290	—	2.2~2.7

化合物	温度 θ/℃	水中浓度/ $mol \cdot L^{-1}$	K_{ex}	
			异丁醇-水	乙醚-水
草 酸	23	0.0714 ~0.581	0.39 ~0.61	0.1
氨基乙醇(乙醇胺)	20	0.165	0.24	0.0013
乙 胺	18	0.044	1.2	0.060
乙二胺	22	0.0856	0.23	0.0033
乙 醇	19	1.050	—	0.26
C_3				
丙二酸酰胺	19	0.911	0.086	0.0003
丙酸酰胺	19	1.020	0.69	0.013
氨基丙酸	19	2.080	0.0069	0.0001
丙 酮	20	0.617	—	0.062
溴丙酸	19	0.065	—	13
1,3-二氨基-2-丙醇	21	0.820	0.12	0.0002
丙三醇(甘油)	19	2.170	0.10	0.00066
甘油酸	20	0.087 ~0.697	0.18 ~0.22	0.009
异丙胺	21	0.385	0.43	0.0043
丙二酸	21	0.0606 ~0.613	0.69 ~0.70	0.1
羟基乙酸甲酯	18	(1.900)	—	(0.15)
乙酸甲酯	20	0.177	—	2.7
乳 酸	21	0.0605 ~0.612	0.66 ~0.72	0.091
丙 胺	21	0.194	—	0.29

续表

化合物	温度 θ/℃	水中浓度/mol·L⁻¹	K_{ex}	
			异丁醇-水	乙醚-水
C_3				
1,2-丙二胺	20	0.590	0.34	0.0011
丙醇	22	0.935	—	1.9
丙酸	22	0.015~0.067	—	1.7~1.8
丙醛	19	0.360	—	2.0
三甲胺	21	0.183	—	0.46
三甲二胺	22	0.0761	0.36	0.0007
氨基甲酸乙酯	22	(0.500)	—	(0.64)
氰乙酸	21	0.0083	—	0.36
C_4				
丁酰胺	18	0.690	1.5	0.058
氨基丁酸	20	1.286	0.016	0.00001
溴丁二酸	25	0.0056~0.0879	—	1.5~2.4
丁醇	18	0.242	—	7.7
仲丁醇	20	0.390	—	4.5
叔丁醇	20	0.634	—	2.2
酒石酸	21	0.0797~0.792	0.15~0.17	0.0034
1,2-二溴丁二酸	25	0.0302	—	17
二羟基乙酸	20	0.345	0.49	0.03
二乙胺	18	0.0778	0.24	0.00052
异丁醇	20	0.259	—	6.9
马来酸	19	0.0547~0.247	0.88~0.98	0.15
丁酸	21	0.0121~0.0264	—	6.1~6.5
乳酸甲酯	19	(1.400)	—	(0.37)
氰乙酸	21	(0.065)	—	(10)
α-羟基异丁酸	20	0.046~0.452	1.2	0.26
1,4-丁二胺	22	0.0628	0.69	0.0013
富马酸	20	0.0184	4.6	1.5
季戊四醇	20	(2.300)	(0.037)	(0.00011)
乙腈	18	0.0232	—	0.32
乙酸乙酯	20	0.078	—	8.5
苹果酸	22	0.0754~0.746	0.35~0.37	0.015
丁二酸	23	0.0508	0.96	0.15
C_5				
异戊酰胺	24	(0.250~0.5)	—	(0.17)
α-氨基吡啶	21	0.0342	—	0.77
阿戊糖(阿拉伯糖)	20	(2.000)	(0.019)	(0.0004)
戊二酸	19	0.0344	2.0	0.27
二甲基丙二酸	25	0.0262~0.268	—	1.3~1.6
异戊胺	19	0.0342	—	2.0
甲叉丁二酸	22	0.0344	1.8	0.3
戊隔酮酸(氧代戊酸)	20	0.287	1.2	0.26
C_5				
戊二酸	22	0.0421	1.5	0.0025
季戊四醇	19	0.411	0.14	0.0003
呱啶	18	0.0626	—	0.57
吡啶	18	0.302	—	1.2
C_6				
己二酸	22	0.0229	3.5	0.54
丙烯三羧酸	—	0.0243~0.236	—	0.33~0.47
苯酰二磺酸	19	0.073	0.4	0.0013
二异丙醇胺	21	0.515	0.7	0.0059
二丙胺	17	0.0143	—	6.8
二乙胺乙醇	23	0.0233	3.1	0.35
六亚甲基四胺	18	0.525	0.067	0.00026
对苯二酚	15	—	—	2.2~3.7
葡萄糖	18	1.991	0.011	0.00001
葡萄糖酸	20	0.950	0.034	(0.032)
正己酸	—	0.00166~0.0135	—	90~93
柠檬酸	21	0.0796~0.788	0.28~0.32	0.0086
间硝基苯酚	—	—	—	160
邻硝基苯酚	—	—	—	150
对硝基苯酚	—	—	—	110
苦味酸	15	0.060	—	3.7
连苯三酚	20	0.380	—	1.7
邻苯二酚	20	0.0818	—	11
鼠李糖($C_6H_{12}O_5$)	20	(1.000)	(0.057)	(0.00019)
间苯二酚	—	—	—	4.2
三乙醇胺	23	0.176	0.26	0.0011
三乙四胺	20	0.735	0.15	0.00007
苯酚	19	0.0135	—	44
间苯三酚	21	0.188	—	0.45
对苯醌	19	0.00292~0.00841	—	0.33~0.31
C_7				
二乙基丙二酰胺	—	(0.050)	—	(0.012)
间氨基苯甲酸	18	0.0314	—	1.5
邻氨基苯甲酸	19	0.0314	—	2.7
对氨基苯甲酸	19	0.055	—	7.6
苄胺	18	0.0359	—	1.9
苯甲酸		0.0019~0.0142	—	70~78
二乙酸甘油酯	20	(0.500)	—	(0.22)
五棓子酸	21	0.140	—	0.50
间羟基苯甲酸	19	0.017	—	21
邻羟基苯甲酸(水杨酸)	20	0.0028	—	127
对羟基苯甲酸	20	0.0364	—	26
奎宁酸	21	0.0899~0.378	0.081~0.84	0.00031

续表

化合物	温度 θ/℃	水中浓度/ mol·L⁻¹	K_{ex} 异丁醇-水	K_{ex} 乙醚-水	化合物	温度 θ/℃	水中浓度/ mol·L⁻¹	K_{ex} 异丁醇-水	K_{ex} 乙醚-水
C_7					C_9				
庚二酸	25	0.0284~0.010	—	1.3~1.4	三乙酸甘油酯	18	(0.100)	—	(1.4)
C_8					均苯三酸	20	0.00537	—	11
酒石酸二乙酯	18	1.087	—	0.65	柠檬酸三甲酯	22	(0.100)	—	(0.43)
咖啡碱	—	0.0178	1.2	0.06	C_{10}				
苯乙醇酸	—	0.0332~0.231	—	2.2~3.2	苄基丙二酸	—	0.0072	—	15
辛二酸	25	0.00049~0.00986	—	3.6~4.7	樟脑酸	25	0.00148~0.00229	—	25~26
四乙基酸(氢氧化物)	19	0.0129	0.015	0.00001	α-萘磺酸	23	0.0462	1.4	0.0051
四亚乙基二醇	19	0.732	0.24	0.0024	癸二酸	25	0.00036~0.00062	—	43~47
托品(莨菪碱)	19	0.0192	3.1	0.053	麻黄素	22	0.0345	—	2.0
苯乙酸	—	0.0286	—	37	C_{11}~C_{23}				
间苯二甲酸	25	0.00025~0.0004	—	10~12	安替比林	22	(0.100)	—	(0.073)
邻苯二甲酸	25	0.0085~0.0261	—	1.1~1.2	熊果叶甙(对苯二酚葡萄糖甙)	22	0.201	0.28	0.00074
C_9					颠茄碱	19	0.00552	—	4.1
壬二酸	25	0.00096~0.0031	—	13~15	马钱子碱	18	0.00558	—	0.18
2-氨基-5-二乙基胺戊烷	20	0.241	—	0.58	可待因	—	0.0127	—	0.8
马尿酸(苯酰氨基乙酸)	17	0.0237	—	0.39	可卡因	18	0.00095	—	138
邻羧基苯乙酸	25	0.00395~0.0138	—	2.0~2.2	吗啡	18	(0.0001)	—	(0.81)
四乙基尿素	18	0.0256	—	11	五乙酸葡萄糖酯	20	0.0552	—	16
					氨基比林(匹拉米董)	20	0.205	—	0.63
					蔗糖	18	1.300	0.0056	0.00001
					番木鳖碱(马前子碱)	20	0.00051	—	2.2
					奎宁	20	0.00082	—	44

表 2-9 某些羧酸的萃取常数[①] K_{ex}

有机酸	K_{ex} 丁醇-水	乙酸乙酯-水	二乙醚-水	水-氯仿	石油醚-水
己二酸	3.2	1.1	0.45	>10	<0.1
壬二酸	>10	>10	9.1	3.8	<0.1
戊二酸	1.7	0.66	0.24	>10	<0.1
β-羧基己二酸	1.2	0.31	<0.1	>10	<0.1
柠檬酸	0.28	<0.1	<0.1	>10	<0.1
丙二酸	0.67	0.25	0.124	>10	<0.1
庚二酸	6.7	2.63	1.1	>10	<0.1
辛二酸	8.3	6.25	2.94	>10	<0.1
癸二酸	>10	>10	>10	0.63	0.154
α-苯基己二酸	>10	>10	>10	4.0	<0.1
富马酸	3.3	1.7	0.91	>10	<0.1
草酸	0.217	<0.1	<0.1	>10	<0.1
丁二酸(琥珀酸)	1.21	0.37	0.125	>10	<0.1

① 在水溶液中酸的含量为0.1%~0.16%。

表 2-10 某些酚在环己烷-水体系中的萃取常数 K_{ex}

化合物 \ 水相 pH	6.65	11.08	化合物 \ 水相 pH	6.65	11.08	化合物 \ 水相 pH	6.65	11.08
苯酚	0.22	0.02	2,4-二甲苯酚	7.06	1.63	邻乙基苯酚	10.40	1.45
邻甲苯酚	1.96	0.24	2,5-二甲苯酚	7.46	1.16	间乙基苯酚	4.31	0.31
间甲苯酚	1.01	0.09	2,6-二甲苯酚	21.70	3.57	对乙基苯酚	4.43	0.40
对甲苯酚	1.14	0.11	3,5-二甲苯酚	4.02	0.33	3-甲基-5-乙基苯酚	14.60	1.49

表 2-11 苯及其单取代衍生物在己烷和水间的分配系数 K_D 及水中溶解度 S[1]

物质		分配系数(25℃)		水中溶解度(30℃)	
		K_D	$K_D/K_{D(C_6H_6)}$	S/mol·L^{-1}	$S_{C_6H_6}/S$
苯	—H	2.75×10^2	1	2.4×10^{-2}	1
甲苯	—CH_3	9.7×10^2	3.5	6.2×10^{-3}	3.9
氟苯	—F	2.98×10^2	1.1	1.6×10^{-2}	1.5
氯苯	—Cl	9.5×10^2	3.5	4.3×10^{-3}	5.6
溴苯	—Br	1.24×10^3	4.5	2.8×10^{-3}	8.6
硝基苯	—NO_2	3.12×10	1.1×10^{-1}	1.7×10^{-2}	1.4
苯胺	—NH_2	9.0×10^{-1}	3.3×10^{-3}	4.1×10^{-1}	5.9×10^{-2}
酚	—OH	1.34×10^{-1}	4.9×10^{-4}	9.8×10^{-1}	2.4×10^{-2}
苯甲酸①	—COOH	5.13×10^{-2}	1.9×10^{-4}	3.4×10^{-2}	7.1×10^{-1}

① 为防止水解，苯甲酸的水相中有 0.03mol·L^{-1} $HClO_4$，此酸在己烷产生二聚作用，其二聚常数为 2.5×10^4。

表 2-12 磷酸二丁酯的分配系数 K_D 和二聚常数 $K_{dim有机}$①

有机溶剂	水相	$\lg K_D$	$\lg K_{dim有机}$	有机溶剂	水相	$\lg K_D$	$\lg K_{dim有机}$
甲基异丁基甲醇	0.1mol·L^{-1}HNO_3	2.21	<−1	己烷	0.1mol·L^{-1}HNO_3	−2.34	6.87
TBP	0.1mol·L^{-1}HNO_3	1.97	(−0.12)②	硝基苯	0.1mol·L^{-1}HNO_3	−0.14	3.55
MIBK	0.1mol·L^{-1}$HClO_4$	1.36	1.19	苯	0.1mol·L^{-1}HNO_3	−0.42	4.88
二异丙醚	0.1mol·L^{-1}HNO_3	0.52	2.29	煤油	0.1mol·L^{-1}HNO_3	−1.96	5.78
氯仿	0.1mol·L^{-1}HNO_3	0.24	4.61	二丁基醚	0.1mol·L^{-1}$HClO_4$	−0.14	2.84
四氯化碳	0.1mol·L^{-1}HNO_3	−1.44	6.49				

① $K_{dim有机}=[(HA)_2]_{有机}/[HA]^2_{有机}$

② 生成 $H_2A_2(TBP)$络合物。

表 2-13 不同溶剂-水体系中丙酸的分配系数 K_D 和二聚常数 $K_{dim有机}$

溶剂	$\lg K_D$	$\lg K_{dim有机}$	溶剂	$\lg K_D$	$\lg K_{dim有机}$
己烷	−2.56	3.94	苯	−1.36	2.21
环己烷	−2.54	3.71	氯仿	−0.96	1.94
四氯化碳	−1.90	3.14	1,2-二氯乙烷	−0.99	1.53
氯苯	−1.53	2.49	硝基苯	−0.86	0.97
异丙基苯	−1.64	2.48	二异丙醚	−0.09	−0.30
甲苯	−1.47	2.39	环己酮	0.52	—

表 2-14 不同溶剂-水体系中丁酸的萃取常数和生成常数①

溶剂	K_D②	$K_{dim有机}$③	$K_{h有机}$④	$K'_{h有机}$⑤
苯	1.8×10^{-2}	144	85	3.5
甲苯	2.3×10^{-2}	130	190	2
氯苯	7.5×10^{-3}	200	70	—
硝基苯	1.57×10^{-1}	21	25	2
1,2-二氯乙烷	1.06×10^{-1}	49	17	1.0
四氯化碳	8×10^{-3}	440	1080	1

① 25℃，水相为 0.1mol·L^{-1}$NaClO_4$ 或 $HClO_4$。

② $K_D=[HA(H_2O)_2]_{有机}/[HA(H_2O)_2]_{水}$。

③ $K_{dim有机}=[(HA)_2]_{有机}/[HA]^2_{有机}$。

④ $K_{h有机}=[HA(H_2O)_2]_{有机}/([HA]_{有机}[H_2O]^2_{有机})$。

⑤ $K'_{h有机}=[(HA)_2(H_2O)]_{有机}/([(HA)_2]_{有机}/[H_2O]_{有机})$。

表 2-15 水相中 $NaClO_4$ 对某些 β-二酮的离解常数、分配系数的影响

$c(NaClO_4)$/mol·L^{-1}	乙酰丙酮		三氟乙酰丙酮		六氟乙酰丙酮	
	$\lg K_D$	pK_a	$\lg K_D$	pK_a	$\lg K_D$	pK_a
0.1	0.51	8.67	−0.22	6.13	−1.92	4.46
1	0.40	8.99	−0.19	6.09	−1.74	4.34
3	0.22	9.75	0.06	6.52	−1.40	4.42

第四节　萃取溶剂

一、萃取溶剂的分类

液体分子间的作用力有两种：即范德华引力与氢链。范德华引力存在于任何分子之间，其大小随分子的极化率和偶极矩的增加而增加。两液体分子之间形成氢键，依赖于两分子分别包含负电性大而半径小的原子 A 和 B（如 O、N、F 等），其中一个有 A—H 键，另一个有给电子原子 B，因此，液体化合物或溶剂，可按照其是否含有 A—H 或 B 而分为四种类型。

（1）N 型溶剂　即惰性溶剂，如烷类、苯、四氯化碳、二硫化碳、煤油等不能生成氢键的溶剂。

（2）A 型溶剂　即接受电子的溶剂，例如氯仿、二氯甲烷、五氯乙烷等含有 A—H 基团，能与 B 型溶剂生成氢键。

（3）B 型溶剂　即给电子溶剂，如醚、醛、酮、酯、叔胺等含有 B 原子，能与 A 型溶剂生成氢键。

（4）AB 型溶剂　即给受电子型溶剂，同时具有 HA 和 B，可以缔合成多聚分子，因氢键的结合形式不同，又可细分为三类：

AB（1）型　交链氢键缔合溶剂，例如水、多元醇、叔胺、取代醇羟基羧酸、多元羧酸、多元酚等；

AB（2）型　直链氢键缔合溶剂，例如醇、胺、羧酸等；

AB（3）型　生成内氢键分子，例如邻硝基苯酚这类溶剂中的受电子基团 A—H 已因形成内氢键而不再起作用，所以，AB（3）型溶剂的性质和 B 型溶剂相似。

二、各类萃取溶剂的互溶性规律

各类溶剂的互溶性规律为：两种液体混合后生成氢键的数目或强度大于混合前氢键的数目或强度者，则有利于互相混溶，否则不利于互相混溶。分以下几种情况：

（1）AB 型和 N 型溶剂，几乎完全不互溶，例如水与 N 型溶剂苯、四氯化碳、煤油等，不能互溶。

（2）A 型与 B 型溶剂在混合前无氢键，混合后生成氢键，故特别有利于混溶，例如氯仿与丙酮，五氯乙烷与环己酮等。

（3）AB 与 A，AB 和 B，AB 和 AB 等型在混合前后均有氢键，互溶的程度视混合前后氢键的强弱和多少而定。

（4）A 与 A，B 与 B，N 与 N，N 与 A，N 与 B 等型在混合前后都无氢键，互溶的程度决定于混合前后范德华引力的大小，即与分子的偶极矩及极化率有关，一般可利用相似规律作为判断互溶程度的参考。

（5）生成内氢键的 AB（3）型溶剂，其行为与一般 AB 型溶剂不同，而与 N 型和 B 型溶剂比较相似。

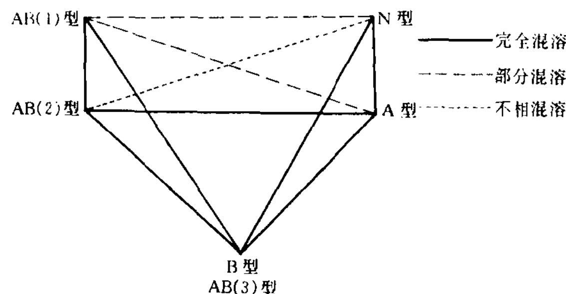


图 2-8　溶剂互溶图

根据以上讨论，各类溶剂的互溶规律，

可大致概括如图 2-8 所示，互溶次序见表 2-16。

表 2-16 溶剂互溶次序表①

序号	类别	溶剂	分子式
1	AB(1)	盐水溶液	
2	AB(1)	无机酸水溶液	
3	AB(1)	水	H_2O
4	AB(1)	乙二醇	$CH_2OH—CH_2OH$
5	AB(2)	甲酰胺	$HCONH_2$
6	AB(2)	乙酸及其同系物	$C_nH_{2n+1}COOH$
7	AB(2)	甲　醇	CH_3OH
8	AB(2)	乙二醇甲醚	$CH_2OH\ CH_2\ OCH_3$
9	AB(2)	乙　醇	C_2H_5OH
10	AB(2)	丙　醇	C_3H_7OH
11	AB(2)	丁　醇	C_4H_9OH
12	AB(2)	戊　醇	$C_5H_{11}OH$
13	AB(2)	苯　酚	C_6H_5OH
14	B	苯　胺	$C_6H_5NH_2$
15	B	磷酸三丁酯	$(C_4H_9O)_3PO_4$
16	B	丙　酮	$CH_3CO\ CH_3$
17	B	1,4-二氧六环	$O<(CH_2—CH_2)_2>O$（环状）
18	B	四氢呋喃	$CH_2—CH_2$, $CH_2—CH_2$ 与 O 成环
19	B	吡　啶	C_6H_5N
20	B	硝基苯	$C_6H_5NO_2$
21	B	甲乙酮	$CH_2COC_2H_5$
22	B	戊　酮	$C_5H_{11}COC_5H_{11}$
23	B	乙　醚	$C_2H_5OC_2H_5$
24	A	二氯甲烷	CH_2Cl_2
25	A	四氯乙烷	$CHCl_2CHCl_2$
26	A	氯　仿	$CHCl_3$
27	A	三氯乙烷	$CH_2Cl\ CH_2Cl$
28	A	二氯乙烷	$CH_2Cl\ CH_2Cl$
29	N	苯	C_6H_6
30	N	甲　苯	$C_6H_5CH_3$
31	N	四氯化碳	CCl_4
32	N	二硫化碳	CS_2
33	N	环己烷	C_6H_{12}
34	N	己　烷	C_6H_{14}
35	N	庚　烷	C_7H_{16}
36	N	硅　油	—
37	N	石蜡油	—

① 表中所处地位愈近者愈能混溶，相距愈远者愈不能混溶，其次序与“溶剂互溶图”所示次序：AB(1)→AB(2)→B→A→N 型一致。

某些有机溶剂与水的互溶溶解度见表 2-17，中性有机磷酸酯与水的溶解度见表 2-18。

表 2-17 某些有机溶剂与水的互溶溶解度(25℃)

化合物	水相		有机相	
	$w_{有机溶剂}/\%$	$x_{溶剂}/\%$	$w_水/\%$	$x_水/\%$
烃及其卤代物和硝基苯				
正己烷	0.001	0.0002	—	—
正庚烷	0.0003	0.00005	—	—
正辛烷	0.0001	0.00002	—	—
环戊烷	0.016	0.004	—	—
环己烷	0.006	0.0013	—	—
甲基环己烷	0.0014	0.0003	—	—
苯	0.178	0.042	0.072	0.31
甲　苯	0.050	0.01	0.042	0.22
邻二甲苯	0.018	0.003	—	—
乙　苯	0.006	0.001	—	—
氯　仿	0.705	0.107	0.072	0.48
四氯化碳	0.077	0.009	0.009	0.076
氯　苯	0.18	0.029	0.11	0.69
硝基苯	0.19	0.028	0.25	1.71
醚				
二乙醚	6.04	1.54	1.26	4.97
二正丙醚	0.49	0.09	0.45	2.34
甲基正丙醚	3.05	0.76	—	—
二异丙醚	1.2	0.21	0.63	3.48
甲基异丙醚	6.5	1.66	0.19	1.3
二正丁醚	0.03	0.005	—	—
二正己醚	0.01	0.001	0.12	1.2
β,β'-二氯乙醚	1.12	0.16	0.28	2.1
1,5-二甲氧基戊烷	7.2	1.05	—	—
1,5-二乙氧基戊烷	1.7	0.27	—	—
二乙基溶纤剂	1.0	0.16	3.4	10.1
二丁基溶纤剂	0.2	0.02	0.6	5.5
二丁基卡必醇(二丁基乙二醇乙醚)	0.3	0.03	1.4	15.0
酮				
二乙酮	4.81	1.07	1.62	7.1
二异丁酮	0.06	0.008	0.45	3.3
甲乙酮	22.6	6.8	9.9	28.9
甲基正丙酮	6.0	1.32	3.6	15.2
甲基正丁酮	3.5	0.65	3.7	17.5

续表

化合物	水相		有机相		化合物	水相		有机相	
	$w_{有机溶剂}/\%$	$x_{溶剂}/\%$	$w_{水}/\%$	$x_{水}/\%$		$w_{有机溶剂}/\%$	$x_{溶剂}/\%$	$w_{水}/\%$	$x_{水}/\%$
甲基异丁酮	1.7	0.31	1.9	9.8	乙酸异戊酯	0.2	0.03	1.0	6.8
甲基正戊酮	0.43	0.07	1.50	8.8	丙酸异戊酯	0.3	0.4	—	—
乙基正丁酮	0.43	0.07	0.78	4.8	**醇**				
环己酮	5.0	0.94	8.7	34.1	正丁醇	7.31	1.88	20.4	48.8
甲基环己酮	3.0	0.5	—	—	异丁醇	8.0	2.07	16.5	45.0
酯					仲丁醇	20.3	5.85	38.0	71.5
甲酸乙酯	8.2	2.12	—	—	正戊醇	2.19	0.45	7.5	28.3
乙酸乙酯	7.48	1.63	3.20	13.9	异戊醇	2.5	0.52	9.0	32.7
正丁酸乙酯	0.68	0.11	0.75	4.6	正己醇	0.56	0.10	7.2	42.1
乙酸正丙酯	2.6	0.44	1.9	9.9	仲庚醇	0.35	0.06	5.1	25.9
乙酸异丙酯	2.9	0.54	1.9	9.9	正辛醇	0.03	0.05	—	—
乙酸正丁酯	1.0	0.17	1.37	8.2	仲辛醇	0.05	0.008	0.1	0.7
乙酸异丁酯	0.67	0.10	1.65	9.8	异辛醇	0.1	0.016	2.55	15.9
乙酸仲丁酯	0.74	0.12	2.1	12.2	异壬醇	0.1	0.014	2.9	19.4
丙酸正丁酯	0.15	0.02	0.58	4.0	正癸醇	0.02	0.002	3.0	21.4
甲酸异戊酯	0.3	0.05	—	—	环己醇	6.0	1.15	11.8	42.6
					2-甲基环己醇	1.1	0.19	3.0	16.3

表 2-18 中性有机磷酸酯与水的互溶溶解度

化合物	酯在水中的溶解度	水在酯中的溶解度		化合物	酯在水中的溶解度	水在酯中的溶解度	
	$c/g\cdot L^{-1}$	$c/g\cdot L^{-1}$	水与酯的摩尔比		$c/g\cdot L^{-1}$	$c/g\cdot L^{-1}$	水与酯的摩尔比
磷酸酯				膦酸二正丁基正丁酯		104①	1.4
磷酸二乙基戊酯	7.5	180	2.2	膦酸二正丁基正己酯	0.2	75	1.2
磷酸二乙基癸酯	0.1	130	2.1	膦酸二正丁基异辛酯	0.2	54	0.9
磷酸二正丁基甲酯	7.1	145	1.8	膦酸二正丁基正癸酯	0.2	55	1.0
磷酸二正丁基乙酯	3.4	120	1.7	膦酸二正丁基正十六烷酯	0.2	50	1.1
磷酸二正丁基正己酯	0.1	49	0.8	膦酸二正丁基苯基酯	0.43	64	1.0
磷酸二正丁基正辛酯	0.1	44	0.8	膦酸二异丁基苯基酯	0.46	—	—
磷酸二正丁基正癸酯	0.1	42	0.8	膦酸二仲丁基苯基酯	0.84	—	—
磷酸正丁基二苯基酯	0.2	16	0.3	膦酸二叔丁基苯基酯	1.90	—	—
磷酸二正丁基乙氧基丁酯	0.7	111	1.9	膦酸二异戊基甲酯	1.90	121	1.8
磷酸三正丁氧基乙酯	1.1	73	1.3	膦酸二异戊基苯基酯	0.069	—	—
磷酸三正丁酯	0.39	64	—	膦酸二正己基苯基酯	0.013	—	—
	0.414	54	—	膦酸二正辛基苯基酯	0.002	20	0.5
	0.422	64.372	1.045		—	22	0.5
	—	64.4	1.05	膦酸二异辛基苯基酯	0.004	25	0.6
	—	64.44	1.103	膦酸二-β-氯乙基苯基酯	2.8	—	—
磷酸三异丁酯	—	—	1.142	膦酸二-2-乙基己基苯基酯	0.002	—	—
磷酸三仲丁酯	—	—	0.784	**次膦酸酯**			
磷酸三-β-氯乙酯	0.2	78	1.2	次膦酸乙基二正丁酯	13	416	4.8
膦酸酯				次膦酸乙基二正己酯	0.1	150	2.2
膦酸二甲基正辛酯	—	910①	12.8	次膦酸正丁基二正丁酯	4.5	160	2.3
膦酸二乙基正己酯	0.6	275	3.4	次膦酸正辛基二乙酯	—	1260①	18.4
膦酸二乙基正辛酯	0.2	172	2.4	**烷基氧膦**			
	—	235①	3.9	三正丁基氧膦	40	330	4.0
膦酸二乙基苯基酯	23.65	200	2.7		55	530	7.3
膦酸二乙基苄基酯	—	292①	4.0	**二膦酸酯**			
膦酸二正丙基苯基酯	3.63	—	—	亚甲基二膦酸四正丁酯	—	132	3.3
膦酸二异丙基苯基酯	6.56	—	—	亚乙基二膦酸四正丁酯	—	150	3.9
膦酸二正丁基甲酯	—	270	3.1	亚丙基二膦酸四正丁酯	—	190	5.1
膦酸二正丁基乙酯	—	175	2.2	亚丁基二膦酸四正丁酯	—	180	5.0
膦酸二正丁基正丁酯	0.5	103	1.4	亚甲基二膦酸四正己酯	0.015	—	—

① 此处数据适合 30℃，其余数据均适合于 25℃。

三、溶剂的选用

在实际萃取工作中选用溶剂时一般需考虑到以下几个方面：

（1）溶解度　应尽可能选用与水几乎完全不相溶，而且对被萃取物质具有比水更大的溶解度的有机溶剂。

（2）密度　常用溶剂的密度（g·ml⁻¹）在 0.63（正戊烷）和 1.59（CCl_4）之间。相差过多则两相不易搅拌均匀；相差太小则易形成乳浊液不利分层。

（3）蒸气压和沸点　不宜选用室温下蒸气压高的溶剂，以免因挥发而造成物料损失和体积变化而引起误差，也可避免溶剂挥发引起的火灾或中毒。

（4）粘度和表面张力　粘度过高过低时都会使液体转移发生困难；为使两相能迅速分离，应选用表面张力较大的有机溶剂。

（5）介电常数　溶剂介电常数较大时，两种相反电荷的质点在溶剂中缔合的趋向减小。故萃取离子对时，应选用介电常数大的溶剂；作为机磷酰基萃取剂的稀释剂时需选用介电常数小的溶剂。

（6）光学性质　若采用萃取光度法检测的则需选用在所检测波长附近范围内尽量无吸收峰的溶剂。

（7）选择性　溶剂的选择性要高，便于除去干扰组分。为提高效率，也可采用混合溶剂进行萃取。

（8）后处理　选用时需同时考虑各溶质与溶剂易于分离而溶剂又易于回收精制；还需考虑从溶剂层取出溶质进行分析测定，或在溶剂层中直接测定时的便利程度。

四、萃取用有机溶剂的物理常数

表 2-19　萃取常用有机溶剂及其物理常数①

溶剂名称	分子式	密度 ρ/g·ml⁻¹	沸点 $\theta_{B.p.}$/℃	折射率 n_D	介电常数 ε/F·m⁻¹	偶极矩 p_e/10^{-29} c·m	粘度 η/Pa·s	表面张力 δ/m N·m⁻¹	互溶性/mol·L⁻¹	
									溶剂在水中	水在溶剂中
烷烃										
己烷	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	0.65937（20℃）	69	1.37486（20℃）	1.9	0.08	0.2923（20℃）	18.94（15℃）	1.6×10^{-3}（20℃）	6.2×10^{-3}（20℃）
环己烷	C_6H_{12}	0.7831（15℃）	80.7	1.42623（20℃）	2.0	0.00	0.898（25℃）	25.64（15℃）	9.2×10^{-3}（20℃）	3.1×10^{-3}（25℃）
庚烷	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	0.6879（15℃）	98.4	1.38765（20℃）	1.924	0.00	0.3903（25℃）	20.85（15℃）	5×10^{-4}（15.5℃）	
辛烷	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	0.69849（25℃）	125.7	1.39742（20℃）	1.948	—	0.5138（25℃）	21.75（20℃）	1.25×10^{-3}（20℃）	
芳烃										
苯	C_6H_6	0.87368（25℃）	80.1	1.50110（20℃）	2.3	0.00	0.6028（25℃）	28.78（20℃）	2.3×10^{-2}（25℃）	3.5×10^{-2}（25℃）
甲苯	$C_6H_5CH_3$	0.86231（25℃）	110.8	1.49693（20℃）	2.4	0.39	0.5516（25℃）	28.53（20℃）	5.1×10^{-3}	1.86×10^{-2}（25℃）
邻二甲苯	$C_6H_4(CH_3)_2$	0.8745（20℃）	144	1.50543（20℃）	2.6	0.62（气态）	0.756（25℃）	30.03（20℃）	9.7×10^{-3}	—
间二甲苯	$C_6H_4(CH_3)_2$	0.85990（25℃）	138.8	1.49721（20℃）	2.4	0.37	0.581（25℃）	26.63（20℃）	1.85×10^{-3}	2.2×10^{-2}（20℃）
对二甲苯	$C_6H_4(CH_3)_2$	0.8611（20℃）	138.5	1.49581（20℃）	2.3	0.00	0.605（25℃）	28.31（20℃）	1.79×10^{-3}	

续表

溶剂名称	分子式	密度 ρ/g·ml^{-1}	沸点 $\theta_{B.p.}$/℃	折射率 n_D	介电常数 ε/F·m^{-1}	偶极矩 p_e/10^{-29} c·m	粘度 η/Pa·s	表面张力 δ/m N·m^{-1}	互溶性/mol·L^{-1} 溶剂在水中	水在溶剂中
取代烃										
氯仿	$CHCl_3$	1.4892 (20℃)	61.3	1.44858 (15℃)	4.806	1.15	0.514 (30℃)	27.16 (20℃)	6.9×10^{-2} (20℃)	5.4×10^{-2} (17.4℃)
四氯化碳	CCl_4	1.595 (20℃)	76.8	1.46030 (20℃)	2.238	0.00	1.45759 (25℃)	26.75 (20℃)	5×10^{-3} (25℃)	6.1×10^{-3} (30℃)
1,1-二氯乙烷	CH_3CHCl_2	1.18350 (15℃)	57.31	1.41715 (20℃)	10.0	1.95	0.505 (25℃)	24.75 (20℃)	5.1×10^{-2} (25℃)	
1,2-二氯乙烷	$CH_2Cl—CH_2Cl$	1.26000 (15℃)	83.5	1.41460 (20℃)	10.36	2.06	0.730 (30℃)	32.23 (20℃)	8.2×10^{-2}	
均四氯乙烷	$CHCl_2—CHCl_2$	1.60255 (20℃)	146.2	1.49423 (20℃)	8.20	1.85	1.456 (30℃)	36.04 (20℃)	—	
三氯乙烯	$CHCl=CCl_2$	1.4556 (25℃)	87.2	1.4777 (20℃)	3.4	0.9	0.532 (25℃)	28.8 (25℃)	7.7×10^{-3} (20℃)	
氯苯	C_6H_5Cl	1.10630 (20℃)	131.68	1.52481 (20℃)	5.621	1.56	0.715 (30℃)	33.28 (20℃)	4.3×10^{-3} (30℃)	
硝基甲烷	CH_3NO_2	1.14476 (15℃)	101.25	1.38189 (20℃)	35.87	3.17	0.595 (30℃)	36.98 (20℃)	1.8 (20℃)	
硝基乙烷	$C_2H_5NO_2$	1.0528 (20℃)	114.0	1.3920 (20℃)	28.06	3.19	0.661 (25℃)	31.31 (25℃)	0.63 (20℃)	
硝基苯	$C_6H_5NO_2$	1.20824 (15℃)	210.8	1.5525 (20℃)	34.82	3.99	1.634 (30℃)	43.35 (20℃)	1.67×10^{-2} (30℃)	
醇类										
乙醇	C_2H_5OH	0.78934 (20℃)	78.3	1.36139 (20℃)	24.3	1.68 (蒸汽)	1.076 (25℃)	22.32 (20℃)	完全互溶	完全互溶
丙醇	C_3H_7OH	0.80749 (15℃)	97.15	1.38556 (20℃)	20.1	1.657	2.004 (25℃)	23.70 (20℃)	—	
异丙醇	ISO C_3H_7OH	0.78512 (20℃)	82.4	1.3747 (25℃)	18.3	1.68 (蒸汽)	1.765 (30℃)	21.79 (15℃)	1.24 (25℃)	
丁醇	C_4H_9OH	0.81337 (15℃)	117.7	1.39922 (20℃)	17.1	1.68	2.271 (30℃)	24.57 (20℃)	—	11.4 (25℃)
异-丁醇	$(CH_3)_2CHCH_2OH$	0.8169 (20℃)	107.9	1.3939 (25℃)	17.7	1.79	3.91 (25℃)	22.98 (20℃)	1.28	
戊醇	$C_5H_{11}OH$	0.8144 (20℃)	138.1	1.40999 (20℃)	13.9	1.8	3.347 (25℃)	25.60 (20℃)	0.25 (25℃)	4.14 (25℃)
异戊醇	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$	0.81289 (15℃)	130.5	1.40658 (20℃)	14.7	1.82	2.96 (30℃)	24.77 (15℃)	0.303 (25℃)	
己醇	$C_6H_{13}OH$	0.82239 (15℃)	157.5	1.41816 (20℃)	13.3	—	4.592 (25℃)	24.48 (20℃)	6.9×10^{-2} (20℃)	
环己醇	$C_6H_{11}OH$	0.9684 (25℃)	161.1	1.4629	15.0	1.9	41.07 (30℃)	33.91 (25.5℃)	0.38 (20℃)	49.4 (20℃)
甲基异丁基甲醇	$CH_3CH(OH)CH_2CH(CH_3)_2$	0.80247 (25℃)	131.8	1.4089 (25℃)	—	—	—	—	0.16 (25℃)	3.53 (25℃)
辛醇	$C_8H_{17}OH$	0.82555 (20℃)	155.28	1.42913 (20℃)	10.34	1.68	6.125 (30℃)	26.06 (20℃)	4.1×10^{-3} (25℃)	
2-辛醇	$CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH_3$	0.8193 (20℃)	178.5	1.4260 (20℃)	8.2	—	—	—	不溶	
2-乙基己醇	$C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2OH$	0.8340 (20℃)	183.5	1.4300	—	—	—	30 (22℃)	7.7×10^{-3} (20℃)	

续表

溶剂名称	分子式	密度 ρ/g·ml^{-1}	沸点 $\theta_{B.p.}$/℃	折射率 n_D	介电常数 ε/F·m^{-1}	偶极矩 p_e/10^{-29} c·m	粘度 η/Pa·s	表面张力 δ/m N·m^{-1}	互溶性/mol·L^{-1} 溶剂在水中	水在溶剂中
醇类										
苄醇	$C_6H_5CH_2OH$	1.04127 (25℃)	205.5	1.5371 (25℃)	13.1	1.66	4.650 (30℃)	38.94 (30℃)	—	
糠醇	$CH=CHCH=CCH_2OH$（环，—O—）	1.1238 (30℃)	170	1.4801 (30℃)	—	1.92	—	—	溶	
苯酚	C_6H_5OH	1.05760 (41℃)	181.8	1.54178 (41℃)	9.78	1.73	4.076 (45℃)	37.77 (50℃)	0.83 (25℃)	
间甲酚	m-$CH_3C_6H_4OH$	1.0380 (20℃)	202.7	1.5438 (20℃)	11.8	1.543	9.807 (30℃)	36.54 (30℃)	0.23 (20℃)	
醚类										
乙醚	$(C_2H_5)_2O$	0.71925 (15℃)	34.5	1.35272 (20℃)	4.335	1.15	0.242 (20℃)	17.06 (20℃)	0.98 (20℃)	10.4
丙醚	$(C_3H_7)_2O$	0.75178 (15℃)	90.1	1.3803 (20℃)	3.39	1.18	0.376 (30℃)	20.53 (20℃)	2.45×10^{-2}	
异丙醚	$(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$	0.72813 (20℃)	68.27	1.36888 (20℃)	3.88	1.22	0.379 (25℃)	17.34 (24.5℃)	4.6×10^{-2}	0.34 (20℃)
丁醚	$(C_4H_9)_2O$	0.76889 (20℃)	141.97	1.39925 (20℃)	3.06	1.22	0.602 (30℃)	23.40 (15℃)	实际不溶	
β,β-二氯乙醚	$(ClCH_2CH_2)_2O$	1.2192 (20℃)	178.75	1.45750 (20℃)	21.2	2.58	2.14 (25℃)	37.6 (20℃)	7.1×10^{-2}	5.6×10^{-2}
二噁烷	$OCH_2CH_2OCH_2CH_2$（环）	1.0338 (20℃)	101.32	1.4224 (20℃)	2.21	0.45	1.439 (15℃)	34.45 (15℃)	完全互溶	
醚醇衍生物										
乙二醇单甲醚（甲基溶纤剂）	$CH_3OC_2H_4OH$	0.96848 (15℃)	124.4	1.4017 (20℃)	16.0	2.04	1.6 (25℃)	31.82 (14.9℃)	完全互溶	完全互溶
甲基溶纤剂乙酯	$CH_3OC_2H_4OOCCH_3$	1.0067 (20℃)	143~145	1.4025 (20℃)	—	—	—	—	完全互溶	完全互溶
乙二醇单乙醚（乙基溶纤剂）	$C_2H_5OC_2H_4OH$	0.9297 (20℃)	134.8	1.4075 (20℃)	—	2.08	1.861 (25℃)	32 (25℃)	完全互溶	完全互溶
乙基溶纤剂乙酯	$C_2H_5OC_2H_4OOCCH_3$	0.976 (15℃)	145~166	1.4030 (25℃)	—	—	1.205 (25℃)	31.8 (25℃)	—	
乙二醇单丁醚（丁基溶纤剂）	$C_4H_9OC_2H_4OH$	0.9027 (20℃)	170.6	1.4190 (25℃)	—	—	3.318 (25℃)	31.5 (25℃)	与等体积水互溶	
丁基溶纤剂乙酯	$C_4H_9OC_2H_4OOCH_3$	0.943 (20℃)	188~192	—	—	—	—	—	—	
酮类										
丙酮	CH_3COCH_3	0.79079 (20℃)	56.24	1.35880 (20℃)	20.70	2.72	0.2954 (30℃)	23.32 (20℃)	完全互溶	完全互溶
甲乙酮	$CH_3COC_2H_5$	0.80473 (20℃)	79.50	1.37850 (20℃)	18.51	2.747	0.423 (15℃)	23.97 (24.8℃)	3.65 (22℃)	6.9
甲基异丁基酮	$CH_3COCH_2CH(CH_3)_2$	0.8006 (20℃)	115.8	1.3958 (20℃)	18.3	2.8	1.803 (30℃)	35.12 (15℃)	0.16	1.12 (20℃)
2-庚酮	$CH_3CO(CH_2)_4CH_3$	0.822 (15℃)	150	1.4110	11.9	—	0.766 (25℃)		微溶	
环己酮	$CO(CH_2)_4CH_2$（环）	0.95099 (15℃)	155.65	1.45097 (20℃)	18.3	2.8	2.453 (15℃)	35.12 (15℃)	—	4.44 (20℃)

续表

溶剂名称	分子式	密度 ρ/g·ml^{-1}	沸点 $\theta_{B.p.}$/℃	折射率 n_D	介电常数 ε/F·m^{-1}	偶极矩 p_e/10^{-29} c·m	粘度 η/Pa·s	表面张力 δ/m N·m^{-1}	互溶性/mol·L^{-1} 溶剂在水中	互溶性/mol·L^{-1} 水在溶剂中
酮类										
乙酰丙酮	$CH_3COCH_2COCH_3$	0.9753 (20℃)	140.5	1.45178 (18.5℃)	25.7	—	—	—	溶于被 HCl 酸化过的水中	
苯乙酮	$C_6H_5COCH_3$	1.02810 (20℃)	202.1	1.5322 (25℃)	17.9	2.77	1.642 (25℃)	38.21 (30℃)	—	
酯类										
乙酸乙酯	$CH_3COOC_2H_5$	0.90063 (20℃)	77.114	1.37239 (20℃)	6.02	1.81	0.4263 (25℃)	23.75 (20℃)	0.92 (25℃)	2
乙酸丁酯	$CH_3COOC_4H_9$	0.8813 (20℃)	126.114	1.39406 (20℃)	5.01	1.841	0.688 (25℃)	25.2 (20℃)	8.6×10^{-3} (116.16)	0.76 (20℃)
乙酸戊酯	$CH_3COOC_5H_{11}$	0.8753 (20℃)	149.2	1.40228 (20℃)	4.75	1.91	0.862 (25℃)	25.8 (20℃)	1.3×10^{-2} (20℃)	
苯甲酸甲酯	$C_6H_5COOCH_3$	1.09334 (15℃)	199.50	1.51701 (20℃)	6.59	1.86	2.298 (15℃)	38.14 (20℃)	不溶	
磷酸三丁酯	$(C_4H_9O)_3PO$	0.9727 (27℃)	177～178	1.4226 (20℃)	8.0	3.07	3.32 (25℃)	—	2.2×10^{-2}	
胺类										
二丁胺	$(C_4H_9)_2NH$	0.7001 (20℃)	159～161	1.41766 (20℃)	—	—	0.89 (25℃)	22.63 (40.9℃)	溶于水	
二苄胺	$(C_6H_5CH_2)_2NH$	1.026 (20℃)	300	1.57432 (22℃)	3.6	—	—	—	不溶	
三丁胺	$(C_4H_9)_3N$	0.7771 (20℃)	212～213	1.4278 (25℃)	—	0.78	—	24.64 (20℃)	—	
三辛胺	$(C_8H_{17})_3N$	0.8110 (20℃)	365～367	1.4449 (20℃)	—	0.80	—	28.35 (20℃)	—	
吡啶	C_5H_5N	0.9878 (15℃)	115.58	1.5100 (20℃)	12.3	2.20	0.829 (30℃)	35.70 (30℃)	完全互溶	完全互溶
其他										
乙腈	CH_3CN	0.7857 (20℃)	81.60	1.3441 (20℃)	37.5	3.37	0.325 (30℃)	27.8 (30℃)	完全互溶	完全互溶
N,*N*-二甲基甲酰胺	$HCON(CH_3)_2$	0.9445 (25℃)	153.0	1.4269 (25℃)	37.6	—	—	—	完全互溶	互溶
N,*N*-二丁基乙酰胺	$CH_3CON(C_4H_9)_2$	0.878 (20℃)	243～250	1.447 (25℃)	—	—	4.30 (25℃)	—	—	
二甲基亚砜	$(CH_3)_2SO$	1.1014 (20℃)	183	1.4783 (21℃)	46.7	—	—	—	完全互溶	完全互溶
糠醛	CH=CH—CH=CCHO (环: —O—)	1.1614 (20℃)	161.8	1.52624 (20℃)	41.9	3.61	1.49 (25℃)	43.85	0.86 (20℃)	

① 摘自徐辉远．金属螯合物的溶剂萃取．北京：中国工业出版社，1971。

第五节　各种萃取体系

本节所介绍的萃取体系主要分为三类：螯合物萃取体系、利用高分子胺的萃取体系和形成离子缔合物的萃取体系。

一、螯合物萃取体系

1. β-二酮类(表 2-20～表 2-23)

表 2-20 用乙酰丙酮(AA)[①]萃取金属离子[1~4]

被萃取离子	有机相	水相 pH 值	$E/\%$	$pH_{1/2}$	$\lg K_{ex}$	备注
Al^{3+}	纯 AA	5~9	90	3.30	−6.48	
	0.1mol·L^{-1}AA+苯	4~6	95	1.75		
Be^{2+}	纯 AA	1.5~3	>95	0.67	−3.3	
	0.1mol·L^{-1}AA+苯	3.5~8.0	完全	2.45	−2.79	
Bi^{3+}	0.1mol·L^{-1}AA+苯	6~9 (I[②]=0.1mol·kg^{-1})	10%左右			
Ce^{3+}	0.1mol·L^{-1}AA+苯(或异戊醇)	8~9	80			
	0.1mol·L^{-1}+异丁醇(或环己烷)	8.1~8.4	60			
Ce^{4+}	0.61mol·L^{-1}AA+苯	5~6 (0.65mol·L^{-1} $NaBrO_3$)	95			
	20%AA+苯	4~9	99			
Co^{2+}	纯 AA	0.3~2	99~99.5			
	0.1mol·L^{-1}AA+苯	7~11	<30			
Cr^{3+}	过量 AA	≈6(沸腾)	99			
	1∶1 AA+$CHCl_3$	0.2~2	99~99.5			
Cu^{2+}	纯 AA	3~6	85	1.10	−4.2	
	0.1mol·L^{-1}AA+CCl_4	>4	≈80	3.2	−3.27	
Dy^{3+}	纯 AA	6.5	52	5.8		
Er^{3+}	纯 AA	6.0	≈70			
Eu^{3+}	0.1mol·L^{-1}AA+$CHCl_3$-TBP	8				无 TBP 时 $E<10\%$
Fe^{2+}	1∶1 AA+$CHCl_3$	0~2.5	0			
Fe^{3+}	1∶1 AA+$CHCl_3$	0.3~1.5	10~99.9			
	0.1mol·L^{-1}AA+苯	2.5~7	完全	1.60	−1.39	
	纯 AA	1	99.9	0.07		
Ga^{3+}	纯 AA	6.0	97	1.20		
	0.1mol·L^{-1}AA+苯	3.5~8	完全	2.90	−5.51	
Gd^{3+}	纯 AA	6	40			
Hf^{4+}	纯 AA	3	80	1.75		
	0.05mol·L^{-1}AA+苯	7	80	4.7		
Hg^{2+}	0.1mol·L^{-1}AA+苯	4~10	<25	4.7		
Ho	纯 AA	6.5	62	5.1		
In^{3+}	纯 AA	3~6	完全	1.7		
	0.1mol·L^{-1}AA+CCl_4	5.5	完全	4.15		
	0.1mol·L^{-1}+苯	5~9	完全	3.4	−7.20	
La^{3+}	0.1mol·L^{-1}AA+苯	6~10	<20			
Mg^{2+}	0.1mol·L^{-1}AA+苯	9~12	<60	9.4		
Mn^{2+}	纯 AA	5.5~6.5	10~20			
	0.1mol·L^{-1}AA+苯	9~10	<30			
	0.1mol·L^{-1}AA+CCl_4	9	10			
	5%AA+$CHCl_3$	8.0~9.5	完全			有 H_2O_2 存在
	1+1 AA+$CHCl_3$	5.5~6.5	10~20			
Mo(Ⅵ)	0.1mol·L^{-1}AA+苯	1.5~5	<35			
		(0.01~3)mol·L^{-1} H_2SO_4	96~98			
Nb(Ⅴ)	20%AA+$CHCl_3$	2~5	90			
	20%AA+苯	4.2~4.3	61.5			
	20%AA+二甲苯		55.8			
	20%AA+CCl_4		37.6			
	20%AA+CH_2Cl_2		79.9			

续表

被萃取离子	有 机 相	水相 pH 值	E/%	$pH_{1/2}$	$\lg K_{ex}$	备 注
	20%AA+乙酸乙酯		44.3			
	20%AA+乙酸异戊酯		49.0			
	20%AA+TBP		53.5			
	20%AA+异丙醚		1			
	20%AA+煤油		10			
	20%AA+MIBK		4.2			
Nd^{3+}	纯 AA	6	28			
Ni^{2+}	0.1mol·L^{-1}AA+苯	6~10	<20			
Pa	0.1mol·L^{-1}AA+苯	饱和乙酸钠溶液	40			
Pb^{2+}	0.1mol·L^{-1}AA+苯	7~10	<80	6.2	−10.15	
	纯 AA	6.5~8	75	5.64		
Pd^{2+}	0.1mol·L^{-1}AA+苯	0~8	完全			
Pu(Ⅳ)	1mol·L^{-1}AA+苯	4~7	完全	2.5		
	1mol·L^{-1}AA+$CHCl_3$	4~7	完全	1.8		
Ru^{3+}	AA+$CHCl_3$	4~6	90			
Sc^{3+}	0.1mol·L^{-1}AA+$CHCl_3$	4.5	完全		−6.35	
	0.1mol·L^{-1}AA+苯	3.5~9	完全	2.95	−5.83	
Sm^{3+}	纯 AA	6	33			
Sn^{2+}	0.1mol·L^{-1}AA+苯	6	75	~5		
Tb^{2+}	纯 AA	6	~50			
Tc	纯 AA	4.0	~55			
Th(Ⅳ)	0.1mol·L^{-1}AA+苯	5~9	完全	4.10	−12.16	
	0.1mol·L^{-1}+$CHCl_3$		完全			
Ti^{4+}	纯 AA	0~2	10~75			
	0.1mol·L^{-1}AA+苯	3~5	~35			
Tl^{3+}	0.1mol·L^{-1}AA+苯	2~10	完全	1.3		
U(Ⅳ)	0.5mol·L^{-1}AA+苯(或 $CHCl_3$)	3	完全	2.0 或 2.4		
U(Ⅵ)	纯 AA	3~7	>95	1.66		
V(Ⅲ)	1+1 AA+$CHCl_3$	2.3~3.0	完全	0		
V(Ⅳ)	1+1 AA+$CHCl_3$	2~4	80	1.4		
V(Ⅴ)	1+1 AA+CH_3Cl_3	2.2	68	1.2		
	AA+正丁醇		94			
Y^{3+}	纯 AA	6.7	50			
		5.5~10	>50	5.15		
Yb^{3+}	纯 AA	6	86	4.5		
Zn^{2+}	纯 AA	5.5~8	50	5.3		
	0.1mol·L^{-1}AA+CCl_4	7~9	15~20		−10.69	
Zr(Ⅳ)	纯 AA	2	≈70	1.5		
	20%AA+$CHCl_3$	3~8	98			
	20%AA+苯	5.7	86			
	20%AA+CCl_4	5.7	88.5			
	20%AA+CH_2Cl_2	5.7	96.5			
	20%AA+异丙醚	5.7	51.5			
	20%AA+MIBK	5.7	65.4			
	20%AA+乙酸乙酯	5.7	71.6			
	20%AA+乙酸异戊酯	5.7	64.8			
	20%AA+TBP	5.7	64.3			

① 乙酰丙酮 $CH_3—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—CH_2—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—CH_3$。

② I 为离子强度($mol\cdot kg^{-1}$),以后诸表中均同。

表 2-21 用苯甲酰丙酮(BZA)①萃取金属离子[1~4]

被萃取离子	有 机 相	水相 pH 值	$E/\%$	$pH_{1/2}$	$\lg K_{ex}$	备 注
Ag^{+}	0.1mol·L^{-1}BZA+苯	10	≈70	8.9	−7.8	
Al^{3+}	0.1mol·L^{-1}BZA+苯	4~10	90	3.6	−7.6	
Be^{2+}	0.1mol·L^{-1}BZA+苯	4~10	完全	2.94	−3.88	
Bi^{3+}	0.1mol·L^{-1}BZA+苯	10~11	80	9.2		
Ca^{2+}	0.1mol·L^{-1}BZA+苯	>11.5	95	10.1	−18.28	
	0.1mol·L^{-1}BZA+己烷+0.6mol·L^{-1}TBP	9.3	完全	8.4	−15.04	
Cd^{2+}	0.1mol·L^{-1}BZA+苯(或 $CHCl_3$)	9.5~11	基本完全	8.48(或 8.93)	−14.92(或−15.83)	
	0.1mol·L^{-1}BZA+苯					
	0.1mol·L^{-1}BZA+CCl_4	>9	98	8.48	−14.90	
	0.1mol·L^{-1}BZA+CCl_4	10	80	9.2	−15.80	
Co^{2+}	0.1mol·L^{-1}BZA+CCl_4	≈9	≈90	7.5	12.85	
	0.1mol·L^{-1}BZA+苯	7.5~11	完全	6.6	−11.11	
Cu^{2+}	0.1mol·L^{-1}BZA+苯	4~9	完全	3.0	−4.17	
Er^{3+}	0.1mol·L^{-1}BZA+$CHCl_3$			5.9		
Eu^{3+}	0.1mol·L^{-1}BZA+苯	>8.5	完全	7.3	−18.9	
Ga^{3+}	0.1mol·L^{-1}BZA+苯	4~8	完全	3.1	−6.3	
Hf(Ⅳ)	0.1mol·L^{-1}BZA+苯	微酸性	不完全	1.4		
Hg^{2+}	0.1mol·L^{-1}BZA+苯	5~10	80	3.7		
In^{3+}	0.1mol·L^{-1}BZA+苯	5~7	完全	4.14	−9.30	
	0.1mol·L^{-1}BZA+$CHCl_3$	5~7	完全	4.6	−10.65	
	0.1mol·L^{-1}BZA+CCl_4	5~7	完全	4.13	−9.24	
La^{3+}	0.1mol·L^{-1}BZA+CCl_4	9	完全	7.95	−20.34	
	0.1mol·L^{-1}BZA+$CHCl_3$	9	完全	8.41	−21.81	
	0.1mol·L^{-1}BZA+苯	9	完全	7.96	−20.46	
Mg^{2+}	0.1mol·L^{-1}BZA+苯	>10.5	完全	9.4	−16.65	
Mn^{2+}	0.1mol·L^{-1}BZA+苯	9~12	90	8.3	−14.63	
	0.1mol·L^{-1}BZA+CCl_4	9	完全			
Mo(Ⅵ)	0.1mol·L^{-1}BZA+苯	1~4	<20			
Pb^{2+}	0.1mol·L^{-1}BZA+苯	7~10	完全	5.7	−9.61	
Pd^{2+}	0.1mol·L^{-1}BZA+苯	1.5~10	完全	0.4	1.2	
Pu(Ⅳ)	BZA+苯	4	90			
Sc^{3+}	0.1mol·L^{-1}BZA+苯	4.5~7	完全	3.10	−5.99	
Sr^{2+}	0.1mol·L^{-1}BZA+苯	11~12	50	~11.5	−20.0	
	0.2mol·L^{-1}BZA+0.6mol·L^{-1}TBP	10	95	9.3	−17.35	
	0.2mol·L^{-1}+己烷					
Th^{4+}	0.1mol·L^{-1}BZA+苯	4~8	完全	2.90	−7.68	
Ti(Ⅳ)	0.1mol·L^{-1}BZA+苯	3	完全	2.4		
Tl^{3+}	0.1mol·L^{-1}BZA+苯	5~10	75	4.0		
U(Ⅵ)	0.1mol·L^{-1}BZA+苯	5~7	完全	3.82	−4.68	
	0.1mol·L^{-1}BZA+$CHCl_3$	5~7	完全	3.72	−4.44	
	0.1mol·L^{-1}BZA+CCl_4	5~7	完全	4.03	−5.06	
V(Ⅲ)	0.1mol·L^{-1}BZA+CCl_4	>8	完全	6.89	−17.04	
	0.1mol·L^{-1}BZA+$CHCl_3$	>8	完全	7.31	−18.3	

续表

被萃取离子	有机相	水相 pH 值	E/%	$pH_{1/2}$	$\lg K_{ex}$	备注
	0.1mol·L^{-1}BZA+苯	>8	完全	6.86	−16.96	
Zn^{2+}	0.1mol·L^{-1}BZA+苯	7～9	完全	6.5	−10.79	
	0.1mol·L^{-1}BZA+己烷		≈98	6.7	−11.46	
	0.1mol·L^{-1}BZA+CCl_4		完全	6.7	−11.36	
	0.1mol·L^{-1}BZA+$CHCl_3$	7～12	完全	6.9	−11.78	
Zr(Ⅳ)	0.1mol·L^{-1}BZA+苯	5～6.5	>90	3.4		

① 苯甲酰丙酮 $C_6H_5-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH_2-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH_3$。

表 2-22 用噻吩甲酰三氟丙酮(TTA)①萃取金属离子[1~4]

被萃取离子	有机相	水相 pH 值	E/%	$pH_{1/2}$	$\lg K_{ex}$	备注
Ac(Ⅲ)	0.1mol·L^{-1}TTA+CCl_4	5	94			
	0.1mol·L^{-1}TTA+0.2mol·L^{-1}TBP-CCl_4	I=1mol·kg^{-1}			−5.04	
	0.1mol·L^{-1}TTA+0.3mol·L^{-1}TBP-CCl_4	I=4mol·kg^{-1}			−5.55	
	0.1mol·L^{-1}TTA+0.1mol·L^{-1}TBP-CCl_4	I=5mol·kg^{-1}			−5.93	
	0.2mol·L^{-1}TTA+0.2mol·L^{-1}TBP-CCl_4	3.5	完全			
	0.25mol·L^{-1}TTA+苯	5.5	完全	4.6		
Ag^+	0.1mol·L^{-1}TTA+苯	6.5	>90		−4.78	
	0.1mol·L^{-1}TTA+10^{-3}mol·L^{-1}喹啉-$CHCl_3$	6.5	>99		−4.68	
Al^{3+}	0.1mol·L^{-1}TTA+MIBK	5.5～6	完全	3.5～4.5		pH 1/2 取决于乙酸盐的浓度
	0.01mol·L^{-1}TTA+苯	5.5	≈93			
	0.02mol·L^{-1}TTA+己烷	5.5				
Am^{3+}	0.1mol·L^{-1}TTA+$CHCl_3$	I=0.1mol·kg^{-1}			−9.20	
	0.1mol·L^{-1}TTA+CCl_4	I=1mol·kg^{-1}			−8.88	
	0.1mol·L^{-1}TTA+10%MIBK-CCl_4	I=1mol·kg^{-1}			−6.72	
	0.1mol·L^{-1}TTA+10%MIBK-CCl_4	I=5mol·kg^{-1}			−6.95	
Ba^{2+}	0.2mol·L^{-1}TTA+苯			8.0		
Be^{2+}	0.01mol·L^{-1}TTA+苯	≈7	95		−4.1	
	(0.1～1.0)mol·L^{-1}TTA+二甲苯	<4	完全			
	0.03mol·L^{-1}TTA+MIBK	I=1mol·kg^{-1}			−2.45	
	0.2mol·L^{-1}TTA+MIBK	I=4mol·kg^{-1}			−1.80	
Bi^{3+}	0.25mol·L^{-1}TTA+苯	>2.5	完全	1.7		
Bk(Ⅲ)	0.2mol·L^{-1}TTA+甲苯	≈3.4	80		−7.5	

续表

被萃取离子	有　机　相	水相 pH 值	$E/\%$	$pH_{1/2}$	$\lg K_{ex}$	备　　注
Bk(Ⅳ)	$0.5mol\cdot L^{-1}$TTA+苯	$(0.25\sim0.5)mol\cdot L^{-1}H_2SO_4+(0.3\sim3.5)mol\cdot L^{-1}HNO_3$	完全			
	$0.5mol\cdot L^{-1}$TTA+二甲苯	$(0.25\sim0.5)mol\cdot L^{-1}H_2SO_4+(0.3\sim3.5)mol\cdot L^{-1}HNO_3$	完全			
Ca^{2+}	$0.1mol\cdot L^{-1}$ TTA + $0.1mol\cdot L^{-1}$TBP+CCl_4	$>6(I=1mol\cdot kg^{-1})$	完全		−7.2	
	$0.1mol\cdot L^{-1}$ TTA + CCl_4	7～9	<25		−13.5	
	$0.1mol\cdot L^{-1}$TTA+MIBK	6.5	完全		−9.20	
	$0.05mol\cdot L^{-1}$TTA+MIBK	8	完全			
Cd^{2+}	$0.2mol\cdot L^{-1}$TTA+苯			>8		
Ce^{3+}	$0.2mol\cdot L^{-1}$TTA+苯			39		
Ce^{4+}	$0.5mol\cdot L^{-1}$TTA+二甲苯	0.5mol H_2SO_4～0.3 $mol\cdot L^{-1}NaBrO_3$	90	5.5	−8.96	
Cf^{3+}	$0.2mol\cdot L^{-1}$TTA+甲苯	3.4	70			
	$0.2mol\cdot L^{-1}$TTA+苯			3.1		
Cm^{3+}	$0.2mol\cdot L^{-1}$TTA+甲苯	3.4	20			
Co^{2+}	$0.1mol\cdot L^{-1}$TTA+$0.1mol\cdot L^{-1}$TBP+CCl_4	4.5	完全	3.4	−6.73	
	$0.001mol\cdot L^{-1}$TTA+苯、环己烷、CCl_4	5	完全			存在吡啶碱时
	$0.1mol\cdot L^{-1}$TTA+CCl_4	6.5～7	90	5.5	−8.96	
	$0.1mol\cdot L^{-1}$TTA+异丁醇(或甲乙酮)	7.6～8.8	完全			
	3+1 或 2+1 丙酮与苯混合物	5.1～6.8	完全			
Cs^{+}	$0.5mol\cdot L^{-1}$TTA+硝基甲烷	8.7				
Cr^{3+}	$0.15mol\cdot L^{-1}$TTA+苯	5.75	完全	～4	−10.95	
Cu^{2+}	$0.15mol\cdot L^{-1}$TTA+苯	3～6	完全			
	$0.1mol\cdot L^{-1}$TTA+$CHCl_3$	>2.5	完全	1.7	−1.25	
	$0.1mol\cdot L^{-1}$TTA+CCl_4	>2.5	完全	1.7	−1.08	
	$0.1mol\cdot L^{-1}$TTA+MIBK	>2.5	完全	1.5	−0.94	
	$0.1mol\cdot L^{-1}$TTA+环己烷+吡啶	5.5	完全			
Dy^{3+}	$0.01mol\cdot L^{-1}$TTA+苯	3.4	95			
	$0.5mol\cdot L^{-1}$TTA+苯	3	85	2.7		
Es^{3+}	$0.2mol\cdot L^{-1}$TTA+甲苯	3.4	60			
	$0.2mol\cdot L^{-1}$TTA+苯			3.1		
Eu^{3+}	$0.5mol\cdot L^{-1}$TTA+苯	3.5	完全	2.9		
	$0.2mol\cdot L^{-1}$TTA+甲苯	3.4	45			
	$0.1mol\cdot L^{-1}$TTA+$CHCl_3$	$I=0.1mol\cdot kg^{-1}$		3.8	−8.68	
	$0.1mol\cdot L^{-1}$TTA+CCl_4	$I=0.1mol\cdot kg^{-1}$			−8.16	

续表

被萃取离子	有机相	水相pH值	$E/\%$	$pH_{1/2}$	$\lg K_{ex}$	备注
	0.1mol·L^{-1}TTA+1 mol·L^{-1}TBP+CCl_4	I=0.1mol·kg^{-1}			−2.87	
Fe^{2+}	2×10^{-4}mol·L^{-1} TTA+苯	4.4	>94			有10^{-2}mol·L^{-1}吡啶存在
Fe^{3+}	0.2mol·L^{-1}TTA+苯	≈2	完全	1.0		pH>2时E会下降
	15%TTA+二甲苯	2mol·$L^{-1}HNO_3$-9mol·$L^{-1}NH_4NO_3$	完全			
	0.5mol·L^{-1}TTA+二甲苯	10mol·$L^{-1}HNO_3$	90			
	0.1mol·L^{-1}TTA+CCl_4	pH>0.6 I=4mol·kg^{-1}	完全	−0.35	3.99	
	0.5mol·L^{-1}TTA+MIBK	1.8mol·$L^{-1}H_2SO_4$-2mol·$L^{-1}NH_4Cl$	98			
Fm^{3+}	0.2mol·L^{-1}TTA+甲苯	3.4	70		−7.7	
Gd^{3+}	0.5mol·L^{-1}TTA+苯	3	75	2.9	−7.58	
Hf(Ⅳ)	0.08mol·L^{-1}TTA+苯	2mol·$L^{-1}HClO_4$	完全			
	0.1mol·L^{-1}TTA+苯	4mol·$L^{-1}HClO_4$	完全			
	0.2mol·L^{-1}TTA+苯	(0.35～3.5) mol·$L^{-1}HNO_3$	完全			
Ho^{3+}	0.2mol·L^{-1}TTA+苯			3.15	−7.25	
In^{3+}	0.005mol·L^{-1}TTA+苯	>4		2.8		
	0.01mol·L^{-1}TTA+$CHCl_3$	I=1mol·kg^{-1}		3.2	−3.83	
	0.02mol·L^{-1}TTA+$CHCl_3$	I=4mol·kg^{-1}			−3.63	
	0.5mol·L^{-1}TTA+苯	2.5～3.5	完全	1.9	−4.34	
La^{3+}	0.5mol·L^{-1}TTA+苯			3.7	−10.51	
	0.1mol·L^{-1}TTA+MIBK	≈5	完全	1.7		0.5mol·L^{-1}乙酸盐
	0.2mol·L^{-1}TTA+0.2 mol·L^{-1}TBP-CCl_4	2.5,I=1mol·kg^{-1}	完全	3.3		1.0mol·L^{-1}乙酸盐
Lu^{3+}	0.1mol·L^{-1}TTA+CCl_4	I=1mol·kg^{-1}			−7.43	
Mn^{2+}	0.02mol·L^{-1}TTA+苯	5.4	>90			有0.02mol·L^{-1}吡啶时
	0.15mol·L^{-1}TTA+苯-丙酮	6.7～8.0	完全	4.3		
	0.5mol·L^{-1}TTA+二甲苯	0.5mol·$L^{-1}H_2SO_4$-0.3mol·$L^{-1}NaBrO_3$	完全			
Mo(Ⅵ)	0.15mol·L^{-1}TTA+丁醇	0.6mol·L^{-1}HCl	完全			
Nb(Ⅴ)	0.5mol·L^{-1}TTA+二甲苯	10mol·$L^{-1}HNO_3$	94			
Nd^{2+}	0.5mol·L^{-1}TTA+苯	>3		3.12	−8.57	
Ni^{2+}	0.15mol·L^{-1}TTA+苯-丙酮	5.5～8.0	完全	3.8		
Np(Ⅴ)	0.5mol·L^{-1}TTA+二甲苯	1mol·L^{-1}HCl	>99			
	0.1mol·L^{-1}TTA+苯	2,I=2mol·kg^{-1}	>95			
	0.01mol·L^{-1}TTA+异丁醇	7～9	90			
Ni^{2+}	0.02mol·L^{-1}TTA+苯	4.7	>90			有0.017mol·L^{-1}吡啶存在
	0.001mol·L^{-1}TTA+苯,$CHCl_3$	5.5	完全			存在吡啶时

续表

被萃取离子	有机相	水相 pH 值	E/%	$pH_{1/2}$	$\lg K_{ex}$	备　注
Ni^{2+}	0.001mol・L^{-1}TTA+环己烷,CCl_4	4.5	完全			
	0.05mol・L^{-1}TTA+0.03mol・L^{-1} TOPO+CCl_4	>3.5	完全	2.6	−2.60	存在吡啶时
Os(Ⅲ)	0.015mol・L^{-1}TTA+苯	4.5～5	完全	2.5		
Pa(Ⅳ)	0.3mol・L^{-1}TTA+苯	6mol・L^{-1}HCl	90			存在 Cr^{3+} 时
Pa(Ⅴ)	0.5mol・L^{-1}TTA+苯	(2～9)mol・L^{-1}HCl	90			
Pb^{2+}	0.25mol・L^{-1}TTA+苯	≈5	完全	3.2	−5.2	
Pd^{2+}	0.15mol・L^{-1}TTA+丁醇	4.2～8.0	完全			
	0.15mol・L^{-1}TTA+甲基丙基酮	4.0～4.4	完全	2.8		
Po	0.25mol・L^{-1}TTA+苯	2	完全	0.9		
Pr^{3+}	0.5mol・L^{-1}TTA+苯	3.92	完全		−8.48	
Pt(Ⅳ)	0.15mol・L^{-1}TTA+丁醇+乙酰苯(2∶1)	(3.4～7.6)mol・L^{-1} HCl	完全			
Pu(Ⅲ)	0.2mol・L^{-1}TTA+苯			2.2		
Pu(Ⅳ)	0.2mol・L^{-1}TTA+CCl_4	1mol・$L^{-1}$$HNO_3$	可以萃取			
	0.1mol・L^{-1}TTA+苯	0.5mol・$L^{-1}$$HNO_3$	两次萃取完全			
	0.5mol・L^{-1}TTA+二甲苯		完全			
Ra^{2+}	0.1mol・L^{-1}TTA+0.1mol・L^{-1}TBP+CCl_4	8	完全	6.7	−10.92	
	0.1mol・L^{-1}TTA+CCl_4	7.5～9	～5			
Re(Ⅶ)	0.15mol・L^{-1}TTA+异戊醇	(3～3.5)mol・$L^{-1}$$H_2SO_4$	完全			
稀土离子(Ⅲ)	0.1mol・L^{-1}TTA+MIBK	5.5	完全			
Rh^{3+}	0.015mol・L^{-1}TTA+1∶1 的丙酮-二甲苯	6	完全			
Ru^{3+}	0.015mol・L^{-1}TTA+苯	4.0	完全			
	0.05mol・L^{-1}TTA+MIBK	8	1.5			
Sc^{3+}	5%TTA+苯	1.5	两次萃取完全			
	0.5mol・L^{-1}TTA+苯	>1.6	>95	0.5	−0.77	
Sm^{3+}	0.5mol・L^{-1}TTA+苯		2.9	−7.68		
Sn(Ⅳ)	0.5mol・L^{-1}TTA+MIBK	(1～1.5)mol・L^{-1} 或 1.8mol・L^{-1} H_2SO_4+2mol・L^{-1} NH_4Cl	>98			
Sr^{2+}	0.1mol・L^{-1}TTA+0.1mol・L^{-1}TBP+CCl_4	≈6.5	完全		−9.20	无 TBP 时<5%
	0.2mol・L^{-1}TTA+苯	9～12	80	8.0	−14	
Tb^{3+}	0.2mol・L^{-1}TTA+苯			3.2		
Th(Ⅳ)	0.25mol・L^{-1}TTA+苯	>1	完全	0.5		
	0.1mol・L^{-1}TTA+$CHCl_3$	>1	完全	0.0	0.00	
	0.45mol・L^{-1}TTA+苯	0.2mol・$L^{-1}$$HNO_3$	完全			
Ti(Ⅳ)	0.15mol・L^{-1}TTA+异戊醇+苯	10～11	完全			
Tl^{3+}	0.25mol・L^{-1}TTA+苯	≈4	完全	2.6		

续表

被萃取离子	有 机 相	水相 pH 值	$E/\%$	$pH_{1/2}$	$\lg K_{ex}$	备 注
	0.025mol·L^{-1}TTA+苯(或 MIBK)	7～10	50～80			
Tm^{3+}	0.5mol·L^{-1}TTA+苯			3.05	−6.96	
U(Ⅳ)	苯	$HClO_4$-$NaClO_4$，I=2mol·kg^{-1}			5.3	
U(Ⅵ)	0.15mol·L^{-1}TTA+苯	3.5～7	完全			
V(Ⅳ)	0.25mol·L^{-1}TTA+苯	≈4	70			
V(Ⅴ)	0.2mol·L^{-1}TTA+乙酸乙酯(或异酸异戊酯)	2.0～3.0	完全			
	0.3mol·L^{-1}TTA+丁醇	2.5～4.1	完全			
W	0.15mol·L^{-1}TTA+丁醇	6mol·L^{-1}HCl	完全			
Yb^{3+}	0.2mol·L^{-1}TTA+苯	3.4		3.0		
Zn^{2+}	0.1mol·L^{-1}TTA+$CHCl_3$	>6	90		−8.13	
	0.1mol·L^{-1}TTA+CCl_4	>6	90		−8.04	
	0.1mol·L^{-1}TTA+苯	>6，I=1mol·kg^{-1}	完全	4.8		
	0.1mol·L^{-1}TTA+已烷	>6，I=1mol·kg^{-1}	50			
	0.1mol·L^{-1}TTA+MIBK	I=0.1mol·kg^{-1}			−5.69	
Zr(Ⅳ)	0.5mol·L^{-1}TTA+二甲苯	2mol·L^{-1} HNO_3 或 HCl	完全			
	0.5mol·L^{-1}TTA+苯	2mol·$L^{-1}HNO_3$	>95			
	0.05mol·L^{-1}TTA+苯	4mol·$L^{-1}HClO_4$	完全			
	0.028mol·L^{-1}TTA+苯	2mol·$L^{-1}HClO_4$	98			
	9%TTA-二甲苯	12mol·L^{-1}HCl	>95			

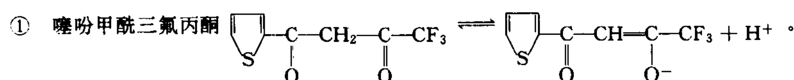
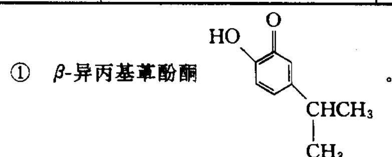
① 噻吩甲酰三氟丙酮 。

表 2-23 用 β-异丙基革酚酮(IPT)①萃取金属离子[1～4]

被萃取离子	有 机 相	水相 pH 值	$E/\%$	$pH_{1/2}$	$\lg K_{ex}$	备 注
Ac^{3+}	0.1mol·L^{-1}IPT+$CHCl_3$			5.1		
Ag^{+}	0.1mol·L^{-1}IPT+$CHCl_3$	>8.5	≈50	9.7	−8.7	
Al^{3+}	0.1mol·L^{-1}IPT+$CHCl_3$	1	完全			
Am^{3+}	0.1mol·L^{-1}IPT+$CHCl_3$			3.41		
Ba^{2+}	0.1mol·L^{-1}IPT+$CHCl_3$	>10	>50	9.5		
Ca^{2+}	0.1mol·L^{-1}IPT+$CHCl_3$	>9	>90	8.19		pH=9.5 时萃取率最高
Cd^{2+}	0.1mol·L^{-1}IPT+$CHCl_3$	>6	完全	5.05		
Co^{2+}	0.1mol·L^{-1}IPT+$CHCl_3$	8～10	>99			被氧化为 Co(Ⅲ)
Eu^{3+}	0.1mol·L^{-1}IPT+$CHCl_3$+1mol·L^{-1}TBP	I=1mol·kg^{-1}		−4.30		

续表

被萃取离子	有机相	水相 pH 值	$E/\%$	$pH_{1/2}$	$\lg K_{ex}$	备　注
Ho^{3+}	0.1mol·L^{-1}IPT+ $CHCl_3$+1mol·L^{-1}TBP			3.08		
La^{3+}	0.1mol·L^{-1}IPT+ $CHCl_3$+1mol·L^{-1}TBP			4.44		
Lu^{3+}	0.1mol·L^{-1}IPT+ $CHCl_3$+1mol·L^{-1}TBP			2.76		
Ni^{2+}	0.1mol·L^{-1}IPT+ $CHCl_3$+1mol·L^{-1}TBP			4.9		以 NiA_2 和 $NaNiA_3$ 形式萃取
Pr^{3+}	0.1mol·L^{-1}IPT+ $CHCl_3$+1mol·L^{-1}TBP			3.83		
Sc^{3+}	0.1mol·L^{-1}IPT+ $CHCl_3$+1mol·L^{-1}TBP			0.65	1.06	
Sm^{3+}	0.1mol·L^{-1}IPT+ $CHCl_3$+1mol·L^{-1}TBP			3.52		
Sr^{2+}	0.1mol·L^{-1}IPT+ $CHCl_3$+1mol·L^{-1}TBP	10	80	8.5		
Tb^{3+}	0.1mol·L^{-1}IPT+ $CHCl_3$+1mol·L^{-1}TBP			3.28		
Tm^{3+}	0.1mol·L^{-1}IPT+ $CHCl_3$+1mol·L^{-1}TBP			3.04		
Y^{3+}	0.1mol·L^{-1}IPT+ $CHCl_3$+1mol·L^{-1}TBP			3.46		
Yb^{3+}	0.1mol·L^{-1}IPT+ $CHCl_3$+1mol·L^{-1}TBP			2.98		
Zn^{2+}	0.1mol·L^{-1}IPT	≈5	完全	4.1	−7.01	
	0.1mol·L^{-1}IPT+MIBK	>4	完全	3.2	−4.53	
	0.1mol·L^{-1}IPT+CCl_4	≈5	90	4.1	−7.0	

① β-异丙基草酚酮 。

2. 8-羟基喹啉类

表 2-24　用 8-羟基喹啉(HR)① 萃取金属离子[1~4]

被萃取离子	萃取剂浓度 c/mol·L^{-1}	溶　剂	水相 pH 值	$E/\%$	$pH_{1/2}$	$\lg K_{ex}$	备　注
Ag^{+}	0.1	$CHCl_3$	8~9.5	90	6.51		以 AgRHR 形式被萃取
Al^{3+}	0.01~0.1	$CHCl_3$	4.5~11	完全	3.77	−5.22	以 0.01mol·L^{-1}HR
	1%	$CHCl_3$		完全			
Ba^{2+}	0.5~1	$CHCl_3$	11	部分			以 $BaR_2(HR)_2$ 萃取
Be^{2+}	0.1	$CHCl_3$	6~10	87	5.81	−9.62	加低链醇或丁胺可提高 $E\%$
Bi^{3+}	0.1	$CHCl_3$	3~11	完全	2.13	−1.2	
Ca^{2+}	0.5	$CHCl_3$	10.7	完全			
	2%	$CHCl_3$	10~11	>90			有 2%丁胺时
	3%	$CHCl_3$	12.6	完全			存在丁氧基乙醇时

续表

被萃取离子	萃取剂浓度 c/mol·L^{-1}	溶　剂	水相 pH 值	E/%	$pH_{1/2}$	$\lg K_{ex}$	备　　注
Cd^{2+}	0.001～0.01	$CHCl_3$	11～11.6	完全			存在 0.2mol·L^{-1}丁胺
	0.1	$CHCl_3$	5.5～9.5	完全	4.65	−5.29	
	5%	$CHCl_3$	7.6～8.6	完全			
Co^{2+}	0.1	$CHCl_3$	4.5～10.5	完全	3.21		以 $CoR_2(HR)_2$ 被萃取
	1%	$CHCl_3$	8	完全			
	0.06%	$CHCl_3$	7.3～8.2	完全			
Cu^{2+}	0.01	$CHCl_3$	2.5～12	完全	1.77	1.77	
	1%	$CHCl_3$	2.8～14	完全			在高 pH 和存在酒石酸盐时
Fe^{3+}	0.01～0.1	$CHCl_3$	2～10	完全			
	0.01	$CHCl_3$	2	完全	1.50	4.11	
	0.1%	$CHCl_3$	2.5～12.5	完全			存在酒石酸盐时
	1%	$CHCl_3$	2.5～9.0	完全			
	2%	$CHCl_3$	10.0	完全			存在 EDTA 和 NaCN 时
Ga^{3+}	0.01	$CHCl_3$	>2.5	完全	1.57	3.72	
	0.1	$CHCl_3$	2	完全			
	0.06%	$CHCl_3$	3.0～11.7	完全			
Ge(Ⅳ)		$CHCl_3$	4.0				以 $GeOR_2$ 形式萃取
Hf(Ⅳ)	0.1	$CHCl_3$	2	完全	1.3		
	1%	$CHCl_3$	4.5～11.3	完全			
Hg^{+}	0.001	$CHCl_3$	8～10	55			
Hg^{2+}	0.001	$CHCl_3$	7.5～11.5	90			
	0.1	$CHCl_3$	3	可以萃取			
In^{3+}	0.06%	$CHCl_3$	4.0～12	完全			
	0.01	$CHCl_3$	3.0～11.5	完全	2.13	0.89	
	0.1	$CHCl_3$	3	完全	2.2		
La^{3+}	0.1	$CHCl_3$	7～10	完全	6.5	16.37	
Mg^{2+}	0.1	$CHCl_3$	9	完全	8.57	−15.13	
	0.267	$CHCl_3$	10.05～10.28	可以萃取			存在异戊醇时
	0.1%	$CHCl_3$	10.5～13.6	完全			存在 2%丁胺时
Mn^{2+}	0.1	$CHCl_3$	6.5～11	完全	5.66	−9.32	
Mo(Ⅵ)	0.06%	$CHCl_3$	2.0～5.6	完全			
Nb(Ⅴ)	4%	$CHCl_3$	6～9	完全			pH=5 和 10 时有最大值,pH=7 时最小值
Ni^{2+}	0.01	$CHCl_3$	3.5～10	完全	3.16	−2.18	
	0.1%	$CHCl_3$	4.5～9.5	完全			
Pd^{2+}	0.01	$CHCl_3$	0～10	完全	<0	15	
Po			3～4	可以萃取			
Pu		苯、丁醇和其他溶剂	4.0～6.0	完全			含过量 HR,60℃下加热 1h
Rh^{3+}	10%	$CHCl_3$	6.0～10	完全			
Ru^{3+}	10%	$CHCl_3$	6～10	完全			有丁基溶纤剂时
	5%～10%	$CHCl_3$	6.4	>92			
Ru(Ⅳ)		苯、丁醇和其他溶剂	4.0～6.0	完全			含过量 HR 的水相,60℃加热 1h
Sc^{3+}	0.1	$CHCl_3$	4.5～10	完全	3.57		以 $ScA_3(HR)$被萃取
	1%	$CHCl_3$	8～9	完全			
Sm^{3+}	0.5	$CHCl_3$	6～8.5	完全	5.0	−13.31	
Sn^{4+}	1%	$CHCl_3$	2.5～5.5	完全			

续表

被萃取离子	萃取剂浓度 c/mol·L^{-1}	溶剂	水相 pH 值	E/%	$pH_{1/2}$	$\lg K_{ex}$	备注
Sr^{2+}	0.5	$CHCl_3$	>11.5	完全			以 $SrR_2(HR)_2$ 形式被萃取
Th^{4+}	0.1	$CHCl_3$	2.5～9.5	完全	2.91	−7.18	
Ti(Ⅳ)	0.1	$CHCl_3$	2.5～9.0	完全	1.45	0.90	
	0.6%	$CHCl_3$	1.5～2.5	可以萃取			
	0.06%	$CHCl_3$	4.0～9.0	完全萃取			
Tl^{+}	0.05	$CHCl_3$	12	60%	11.5		
	0.05	异丁醇	12	85			
Tl^{3+}	0.01	$CHCl_3$	3.5～11.5	完全	2.05	5	
	(15～50)倍	$CHCl_3$	6.5～7.0	86～89			
	0.06	$CHCl_3$	>4	完全			具有光敏性
U(Ⅵ)	0.01	$CHCl_3$	4.5～9	完全	3.81		以 UO_2R_2 形式被萃取
	0.1	MIBK	0.04mol·L^{-1}NaOH-0.92mol·L^{-1}Na_2CO_3	>90			存在季铵离子时
V(Ⅴ)	0.1	$CHCl_3$	2～6	完全	0.88	1.67	
W(Ⅵ)	0.01～0.14	$CHCl_3$	2.5～3.5	>99			存在 EDTA 时
	0.06	$CHCl_3$	3～4	完全			
Y^{3+}	0.20	$CHCl_3$	7～10	基本完全	≈5		
	0.5	$CHCl_3$	5.5～7	完全			
Zn^{2+}	0.1	$CHCl_3$	4～5	完全	3.3		以 $ZnR_2(HR_2)$形式被萃取
	5%	$CHCl_3$	8.8～9.5	完全			
	0.001	$CHCl_3$	10～11	完全			存在 8×10^{-3}mol·L^{-1}丁胺时
Zr(Ⅳ)	0.5%	$CHCl_3$	8.9	可以萃取			
	0.1	$CHCl_3$	1.5～4.0	完全	1.01	2.71	以 $ZrOR_2$ 形式被萃取
	1%	$CHCl_3$	4.8～5.3	完全			

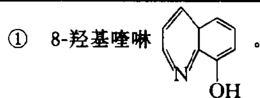
① 8-羟基喹啉  。

表 2-25 用 8-羟基喹啉衍生物萃取金属离子[1～4]

被萃取离子	取代基	溶剂	水相 pH 值	备注	被萃取离子	取代基	溶剂	水相 pH 值	备注
Be^{2+}	2-CH_3	$CHCl_3$	7.5～8.5	定量萃取	In^{2+}	5,7-Br_2	$CHCl_3$	弱酸性	
Bi^{3+}	2-CH_3	$CHCl_3$	10			5,7-I_2	$CHCl_3$	4	
Ce^{4+}	2-CH_3	$CHCl_3$	≥10		Mo(Ⅵ)	2-CH_3	$CHCl_3$	3.5～4.5	
Co^{2+}	2-CH_3	$CHCl_3$	10		Ni^{2+}	2-CH_3	$CHCl_3$	8.5～10.7	
Cr^{3+}	2-CH_3	$CHCl_3$	5.3～9.5		Pb^{2+}	2-CH_3	$CHCl_3$	8.2～11.8	
Cu^{2+}	2-CH_3	$CHCl_3$	4.2～12.5		Th^{4+}	5-CH_3	$CHCl_3$		
	4-CH_3	$CHCl_3$				5-乙酰基	$CHCl_3$	0.1mol·L^{-1}$HClO_4$	
Fe^{3+}	2-CH_3	$CHCl_3$	4.5～12.2	定量萃取	Ti^{4+}	2-CH_3	$CHCl_3$	5.0～9.3	
Ga^{3+}	2-CH_3	$CHCl_3$	5.5～9		Tl^{3+}	2-CH_3	$CHCl_3$	>4	过量 HR 存在
	5,7-Cl_2	$CHCl_3$	弱酸性		VO_2^{+}	2-CH_3	$CHCl_3$	4～4.8	
	5,7-Br_2	$CHCl_3$			Y^{3+}	5,7-Cl_2	$CHCl_3$	弱碱	
	5,7-I_2	$CHCl_3$	pH4			5,7-Br_2	$CHCl_3$	7.2～7.6	定量萃取
In^{2+}	2-CH_3	$CHCl_3$	4.6～13						

表 2-26 用 8-巯基喹啉①及其衍生物萃取金属离子[1~4]

被萃取离子	取代基	溶剂	水相 pH 值	备 注
Bi^{3+}	-H	$CHCl_3$	3.5～11	
	5-F	$CHCl_3$	0.1mol·$L^{-1}HClO_4$	
	5-Br	$CHCl_3$		
	5-I	$CHCl_3$		
Co^{2+}	-H	$CHCl_3$	3.5～11	pH>9,0.1mol·L^{-1}HR 时 E>90%
Cu	-H	$CHCl_3$	0～14	
Fe^{3+}	-H	$CHCl_3$	3～11	
Ga^{3+}	-H	甲苯	6.5～10	硫脲掩蔽
	-H	$CHCl_3$		
Hg^{2+}	5-F	$CHCl_3$	0.1mol·$L^{-1}HClO_4$	
	5-Br	$CHCl_3$		
	5-I	$CHCl_3$		
In^{3+}	-H	甲苯	4～13	RCN 掩蔽
	5-Cl	$CHCl_3$	1～14	
Ir^{3+}	-H	$CHCl_3$	7.6～9	加热
	5-Cl	$CHCl_3$	(0.5～2)mol·L^{-1}HCl	
Mn^{2+}	-H	$CHCl_3$	6～12	0.1mol·L^{-1}HRE≈100%
MoO_2^{2+}	-H	$CHCl_3$	2～5	完全萃取
Ni^{2+}	-H	$CHCl_3$	>6	
Pb^{2+}	-H	$CHCl_3$	2.5～11	定量萃取
Pd^{2+}	-H	$CHCl_3$	6mol·L^{-1}HCl	
	5-Cl	$CHCl_3$	(3～8)mol·L^{-1}HCl	
Pt^{2+}	-H	$CHCl_3$	3.5～5.0	加热 E≈93%
	5-Cl	$CHCl_3$	4mol·L^{-1}HCl,pH12	
Pt^{4+}	-H	$CHCl_3$		被过量 HR 还原至 Pt^{2+}萃取
ReO_4^-	-H	$CHCl_3$	(5.0～11.7)mol·L^{-1}HCl	
Rh^{3+}	-H	$CHCl_3$	5～6	定量萃取,加热及过量 HR 存在时条件放宽
	5-Cl	$CHCl_3$	(0.3～2.5)mol·L^{-1}HCl	
Ru(Ⅶ)	-H	$CHCl_3$	5～5.7	定量萃取
Sb^{3+}	-H	$CHCl_3$	2.5～11	
Tc(Ⅶ)	-H	$CHCl_3$	2mol·L^{-1}HCl	0.1mol·L^{-1}HR 定量萃取
Tl^{+}	-H	$CHCl_3$	10～12	其余溶剂时,E 在 80%～90%间
	5-Cl	$CHCl_3$	9.2～14	
VO_2^+	-H	$CHCl_3$	4	还原至 V(Ⅳ)被萃取
Zn^{2+}	-H	$CHCl_3$	1～11	定量萃取

① 8-巯基喹啉 (N, SH) 。

3. 铜铁试剂类

表 2-27 用铜铁试剂①萃取金属离子[1~4]

被萃取离子	萃取剂浓度 c/mol·L^{-1}	溶 剂	水相 pH 值	E/%	$pH_{1/2}$	$\lg K_{ex}$	备 注
Al^{3+}	0.05	$CHCl_3$	3.5～9.5	完全	2.51	−3.50	
	2%	$CHCl_3$	>0.4	少量			
Au^{3+}		$CHCl_3$	3.5～9.5(H_2SO_4)	定量			
Be^{2+}	0.05	$CHCl_3$	3.8～8.7	完全	2.07	−1.54	
Bi^{3+}	0.05	$CHCl_3$	2～12	完全	0.6	5.08	
	1%	$CHCl_3$	1.0	完全			存在 20μgFe 时

续表

被萃取离子	萃取剂浓度 c/mol·L^{-1}	溶　剂	水相 pH 值	E/%	$pH_{1/2}$	$\lg K_{ex}$	备　　注
Ce^{3+}		0.09×10^{-3} mol·L^{-1} 丁酸丁酯或乙酸戊酯	>0.07mol·L^{-1} H_2SO_4	完全	1.0		
	1%	$CHCl_3$	4～5	完全			
Ce^{4+}	0.1%	乙酸丁酯	(0.1～0.15)mol·L^{-1} H_2SO_4	可以萃取			
Co^{2+}	0.05	$CHCl_3$	4.5	完全	3.18	3.56	
Cr^{3+}		$CHCl_3$	3	可以萃取			
Cu^{2+}	0.05	$CHCl_3$	>2	完全	0.03	2.66	
	0.7%	$CHCl_3$	2	完全			
Fe^{3+}	0.05～1.0	$CHCl_3$	(1～4)mol·L^{-1}HCl	完全	<0		HR 过量时其他溶剂也可完全萃取
Ga^{3+}	0.005	$CHCl_3$	>1.5	完全	0.7	4.92	
		苯	2mol·L^{-1} H_2SO_4 或 1mol·L^{-1}HCl	完全			
Hf(Ⅳ)	0.005	$CHCl_3$	稀酸	完全		>8	
Hg^{2+}	0.05	$CHCl_3$	1～5	约 97	0.85	0.91	
In^{3+}	0.005	$CHCl_3$	3～8	完全	1.50	2.42	
		苯	2.8	完全	2.8	2.42	
La^{3+}	0.05	$CHCl_3$	4～10	90	3.4	−6.22	
Mg^{2+}	0.7%	$CHCl_3$	8	95			
Mn	0.7%	$CHCl_3$	6～9	>95			
Mo(Ⅵ)	0.005	$CHCl_3$	0～2	完全	<0		
Nb(Ⅴ)	0.005	$CHCl_3$	0～9	可以萃取			
	3%	$CHCl_3$	0～5	>90			
		$CHCl_3$	5mol·L^{-1}HCl	完全			
Ni^{2+}	0.7%	$CHCl_3$	4	完全			在 pH=9～12 时，E≈50%
Pa(Ⅴ)		乙酸戊酯	3mol·L^{-1} HNO_3	98			可用 1mol·L^{-1} 柠檬酸盐反萃取
Pb^{2+}	0.05	$CHCl_3$	3～9	完全	2.06	−1.53	
	0.7%	$CHCl_3$	3.8	完全			
Pd^{2+}	0.05	$CHCl_3$	0～12	定量			
Pm^{3+}	1%	$CHCl_3$	4～5	完全			
Pu(Ⅳ)		$CHCl_3$	0.3～2	可以萃取		7.0	
Sb(Ⅲ)	0.005	$CHCl_3$	0～11	完全			
	5%	$CHCl_3$	H_2SO_4 或 6mol·L^{-1}HCl	可以萃取			
Sc^{3+}	0.005	$CHCl_3$	3～12	约 95	1.2	3.34	
Sn^{4+}		$CHCl_3$ 或乙酸乙酯	稀酸	可以萃取			
Ta(Ⅴ)		异戊醇	0～3	可以萃取			存在酒石酸时
Th(Ⅳ)	0.005	$CHCl_3$	2.5～8.5	完全	0.2	4.4	
	1%	$CHCl_3$	1	可以萃取			
Ti^{4+}	0.005	$CHCl_3$	0～3	完全			
		异戊醇		可以萃取			
	1%	MIBK	5～7	完全			存在 EDTA 时，用 CCl_4、苯、二甲苯效果也很好
Tl^{3+}	0.005	$CHCl_3$	2.5～7	50			
U(Ⅳ)		3:1 $CHCl_3$-乙酸乙酯	3.75mol·L^{-1} H_2SO_4	可以萃取			

续表

被萃取离子	萃取剂浓度 c/mol·L^{-1}	溶剂	水相 pH 值	E/%	$pH_{1/2}$	$\lg K_{ex}$	备注
V(Ⅳ)	>0.09	乙酸乙酯	0.5mol·L^{-1}HCl	完全			
Y^{3+}	0.005	$CHCl_3$	5~9	>75	3.9	−4.74	
	1%	$CHCl_3$	4~5	完全			
Zn^{2+}	0.7%	$CHCl_3$	4.7	完全			
	0.05	$CHCl_3$	8.5~10.5	75	7.4		
Zr(Ⅳ)	1%	$CHCl_3$	0.8~1.2	可以萃取			在 5mol·L^{-1}HCl 时萃取完全
	0.005	$CHCl_3$	0~3	完全			

① 铜铁试剂 (C_6H_5—N(—O⁻)—N=O) NH_4^+。

表 2-28　用 N-苯甲酰-N-苯胺(BPHA)[①]萃取金属离子

被萃取离子	萃取条件,pH 值	溶剂	E/%
Al^{3+}	3~8	$CHCl_3$	—
	8~9.5($(NH_4)_2CO_3$)	苯	—
Be^{2+}	约 5	$CHCl_3$	—
	9(硼砂缓冲液);络合酮Ⅳ存在	正丁醇	三次萃取后可使 Be^{2+}与硅酸盐中的碱性组分(Al^{3+},Mn^{2+},Fe^{3+},Ca^{2+},Mg^{2+}等)分离
Bi^{3+}	5~12	$CHCl_3$	—
Cd^{2+}	10~12 ($pH_{1/2}$≈9.5)	0.01mol·L^{-1}BPHA+$CHCl_3$	部分萃取
Ce^{3+}	约 6	$CHCl_3$	—
Ce^{4+}	3mol·L^{-1}酸性液	$CHCl_3$	—
Co^{2+}	约 10	0.01mol·L^{-1}BPHA+$CHCl_3$	—
Cr^{3+}	约 4	$CHCl_3$	—
Cu^{2+}	3~11 ($pH_{1/2}$≈2.5)	0.01mol·L^{-1}BPHA+$CHCl_3$	—
Fe^{3+}	4~7 ($pH_{1/2}$≈2)	0.01mol·L^{-1}BPHA+$CHCl_3$	>80
	0.5mol·L^{-1}HCl	$CHCl_3$	—
Ga^{3+}	(7~7.5)mol·$L^{-1}H_2SO_4$	0.1mol·L^{-1}BPHA+$CHCl_3$	
Hf^{4+}	3mol·L^{-1}HCl	$CHCl_3$	>90
In^{3+}	5~12	$CHCl_3$	—
La^{3+}	约 6.6	0.10mol·L^{-1}BPHA+$CHCl_3$	~99
MoO_4^{2-}	1~6	$CHCl_3$	—
Nb^{5+}	(1.5~3)mol·$L^{-1}H_2SO_4$	0.2%BPHA+$CHCl_3$	>98
	4~6(有酒石酸盐存在)	1%BPHA+$CHCl_3$	(与 Ta 分离)
Nd^{3+}	>6	$CHCl_3$	—
Ni^{2+}	约 5	$CHCl_3$	>98
Np^{5+}	10~12(有 0.05%丁胺溶液存在)	—	—
Pa^{5+}	(2~9)mol·$L^{-1}H_2SO_4$	0.1mol·L^{-1}BPHA+苯(或 $CHCl_3$)	>99
Pb^{2+}	9~11 ($pH_{1/2}$≈6)	0.01mol·L^{-1}BPHA+$CHCl_3$	>97
Pd^{3+}	约 3	$CHCl_3$	—
Pr^{3+}	>6	$CHCl_3$	—
Pu^{4+}	(1~6)mol·$L^{-1}HNO_3$	0.4mol·L^{-1}BPHA+$CHCl_3$	>97
	0~4.3(HCl-柠檬酸、有 $NaNO_3$ 存在)	BPHA+$CHCl_3$	Pu^{4+}的最大分配可达 4×10^3
	$HClO_4$-柠檬酸	BPHA+$CHCl_3$	
Sb^{3+}	pH 值约 1 时络合,3mol·L^{-1}酸液萃取	$CHCl_3$	—

续表

被萃取离子	萃取条件,pH值	溶剂	E/%
	(0.15～17)mol·$L^{-1}H_2SO_4$	0.05mol·L^{-1}BPHA+$CHCl_3$	(与In分离)
Sb^{5+}	3mol·L^{-1}酸性液	$CHCl_3$	—
Sc^{3+}	4～6	0.5%BPHA+异戊醇(或$CHCl_3$)	—
Sn^{2+}	3mol·L^{-1}酸性液	$CHCl_3$	—
Sn^{4+}	10mol·$L^{-1}H_2SO_4$	0.05mol·L^{-1}BPHA+$CHCl_3$	约80
Ta^{5+}	(5～14)mol·$L^{-1}H_2SO_4$	1%BPHA+$CHCl_3$	部分萃取
Th^{4+}	3～9	0.10mol·L^{-1}BPHA+$CHCl_3$	定量萃取
	3.5～7	3%BPHA+异戊酸	完全萃取
Ti^{4+}	0.5mol·L^{-1}无机酸液	$CHCl_3$	—
	<9.6mol·L^{-1}HCl	0.1%BPHA+$CHCl_3$	—
Tl^{+}	9～12 ($pH_{1/2}$≈8.3)	0.1mol·L^{-1}BPHA+$CHCl_3$	约90
Tl^{3+}	约4	$CHCl_3$	—
UO_2^{2+}	>3.5	0.10mol·L^{-1}BPHA+$CHCl_3$	>90
VO_3^{-}	(2.8～4.3)mol·L^{-1}HCl	0.1%BPHA+$CHCl_3$	—
WO_4^{2-}	3	$CHCl_3$	—
	4mol·L^{-1}HCl或2mol·L^{-1} H_2SO_4	$CHCl_3$	萃取(3～150)μgW
Y^{3+}	约6	$CHCl_3$	—
Zn^{2+}	9.0	$CHCl_3$	—
Zr^{4+}	0～2	0.2%BPHA+$CHCl_3$	>98

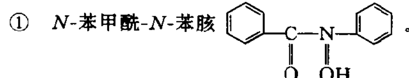
① N-苯甲酰-N-苯胲 。

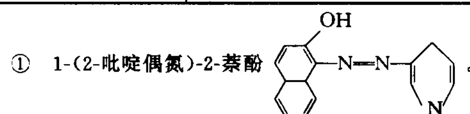
表 2-29 BPHA萃取成对元素的分离因子[4]

被分离元素	有机相	水相	分离因子
从Sb中分离Sn	1%BPHA+$CHCl_3$	0.8mol·L^{-1}HCl	1×10^2
从Bi中分离Sn	1%BPHA+$CHCl_3$	4.0mol·$L^{-1}HClO_4$	9×10^2
从Bi中分离Sb	1%BPHA+$CHCl_3$	9.0mol·$L^{-1}HClO_4$	7×10^2
从Bi中分离Sn和Sb	1%BPHA+$CHCl_3$	9.0mol·$L^{-1}HClO_4$	7×10^2
从In中分离Ga	1%BPHA+$CHCl_3$	pH3.1	7×10^4
从Pb中分离In	1%BPHA+$CHCl_3$	pH5.3	7×10^4
从Pb中分离Ga	1%BPHA+$CHCl_3$	pH3.1	7×10^4
从Ge中分离Ga	1%BPHA+$CHCl_3$	pH3.1	7×10^3
从Sn中分离In	1%BPHA+$CHCl_3$	pH5.3	7×10^3
从Ga中分离Sn	1%BPHA+$CHCl_3$	0.8mol·L^{-1}HCl或4.0mol·$L^{-1}HClO_4$	7×10^3
从In中分离Sn	1%BPHA+$CHCl_3$	0.8mol·L^{-1}HCl或4.0mol·$L^{-1}HClO_4$	7×10^3
从Pb中分离Sn	1%BPHA+$CHCl_3$	0.8mol·L^{-1}HCl或4.0mol·$L^{-1}HClO_4$	7×10^4
从Tl中分离Pb	7%BPHA+$CHCl_3$	pH=9.0	6×10^2
从Ta中分离Nb	0.2%BPHA+$CHCl_3$	1mol·L^{-1}HCl+0.05mol·L^{-1}HF	6×10^2
从Pa中分离Nb	0.2%BPHA+$CHCl_3$	1mol·L^{-1}HCl+0.05mol·L^{-1}HF	6×10^3
从Zr中分离Nb	0.2%BPHA+$CHCl_3$	1mol·L^{-1}HCl+0.05mol·L^{-1}HF	6×10^4
从Sb中分离Pa	1%BPHA+$CHCl_3$	浓HCl+0.025mol·L^{-1}HF	2×10^2
从Sn中分离Pa	1%BPHA+$CHCl_3$	浓HCl+0.025mol·L^{-1}HF	7×10^2
从U中分离Pa	1%BPHA+$CHCl_3$	浓HCl+0.025mol·L^{-1}HF	$>4\times10^3$
从Th中分离Pa	1%BPHA+$CHCl_3$	浓HCl+0.025mol·L^{-1}HF	3×10^4
从U中分离Pu	0.4mol·L^{-1}BPHA+$CHCl_3$	0.05mol·L^{-1}柠檬酸盐+0.1mol·$L^{-1}NaNO_2$+1mol·L^{-1}氯化物pH1.2	2.3×10^5
从Np中分离Pu	0.4mol·L^{-1}BPHA+$CHCl_3$	0.05mol·L^{-1}柠檬酸盐+0.1mol·$L^{-1}NaNO_2$+1mol·L^{-1}氯化物pH1.2	10^6
从Am中分离Pu	0.4mol·L^{-1}BPHA+$CHCl_3$	0.05mol·L^{-1}柠檬酸盐+0.1mol·$L^{-1}NaNO_2$+1mol·L^{-1}氯化物pH1.2	4.4×10^7

4. 吡啶偶氮化合物

表 2-30 用 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(PAN)①萃取金属离子

被萃取离子	萃取条件,pH 值	溶　　剂	备　注
Cd^{2+}	7～10	0.005% PAN+$CHCl_3$	
Co^{2+}	4～7	0.005% PAN+$CHCl_3$	
Co^{3+}	3～6	$CHCl_3$	
Cu^{2+}	4～10	$CHCl_3$	
	6～9.5 ($pH_{1/2}$=3.2)	0.035mol・L^{-1}PAN+CCl_4	
Dr^{3+},Eu^{3+} Ey^{3+}	8～9	$CHCl_3$	
Fe^{3+}	4～7	0.005%～0.01% PAN+$CHCl_3$ 或苯	
Ga^{3+}	6～7.5	0.005%～0.010% PAN+$CHCl_3$	
Gd^{3+}	≈9	$CHCl_3$	
Hg^{2+}	6～7.5	$CHCl_3$	
In^{3+}	5.3～6.7	$CHCl_3$	
Ir^{4+}	5.1±0.5 沸水浴,水-醇液	$CHCl_3$	
Mn^{2+}	8.9～9.5 ($pH_{1/2}$≈7.7)	0.005mol・L^{-1} PAN+$CHCl_3$	E=98%
	9～10	乙醚	
Pb^{2+}	7.76	1×10^{-3}mol・L^{-1} PAN+$CHCl_3$(或戊醇)	
Pd^{2+}	3～7	$CHCl_3$	
Rh^{3+}	≈5.1(乙酸盐缓冲液)	$CHCl_3$	
UO_2^{2+}	5～10	$CHCl_3$ 或邻二氯苯	
VO_3^-	3.5～4.5	$CHCl_3$	
Y^{3+}	≈9	乙醚	
Yb^{3+}	≈9	乙醚	
Zn^{2+}	6～12.2 ($pH_{1/2}$≈4.5)	0.01mol・L^{-1} PAN+CCl_4	E>99.9%

① 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚 

。

5. 以硫配位的萃取剂

表 2-31 用双硫腙①萃取金属离子[1~4]

被萃取离子	萃取剂浓度 c/mol・L^{-1}	溶　剂	水相 pH 值	E/%	$pH_{1/2}$	$\lg K_{ex}$	备　注
Ag^+	(2.5～5.0)×10^{-5}	CCl_4	4mol・$L^{-1}$$H_2SO_4$,pH7	完全			
	1.0×10^{-5}	$CHCl_3$(或CCl_4)	1mol・L^{-1} $HClO_4$	完全		5.9(或 6.5)	
		乙酸乙酯	3				
As^{3+}		CCl_4	4～11				
Au^{3+}		CCl_4	4～11				或在 0.5mol・L^{-1} H_2SO_4 中
Bi^{3+}	2.5×5.0×10^{-5}	CCl_4	3～10	完全		10.76	NH_4Ac 介质中为 9.75,0.1mol・L^{-1}KCN 中为 9.54,0.2mol・L^{-1} ClO_4^-中为 9.98
	2.5×10^{-5}	$CHCl_3$	5～11	完全		8.7	在苯中为 9.75;在甲苯中为 9.60;乙酸戊酯中为 9.23

续表

被萃取离子	萃取剂浓度 c/mol·L^{-1}	溶剂	水相 pH 值	E/%	$pH_{1/2}$	lgK_{ex}	备注
	0.01%	$CHCl_3$	9.4～10.2	完全			(10～100)μgBi，存在氰化物和酒石酸盐时
Cd^{2+}	2×10^{-3}	$CHCl_3$	I=0.1mol·kg^{-1}		2.5		
	2.5×10^{-5}	CCl_4	6.5～14	完全		2.14	
	2.5×10^{-4}	CCl_4				1.6	
		乙酸乙酯	3				
Co^{2+}	2.5×10^{-5}	CCl_4	5.5～8.5	完全		1.6	
CrO_4^{2-} 或 $Cr_2O_7^{2-}$		CCl_4	0～6				
Cu^{2+}	5.0×10^{-5}	CCl_4	1～4	完全		10.55	
		CCl_4	>7	完全			以双取代形式被萃取
Fe^{2+}		CCl_4	≈9	可以萃取			
Fe^{3+}		CCl_4	4～9.8				
		$CHCl_3$	0～10				
Ga^{3+}	10^{-3}	$CHCl_3$	4.5～6.0	90			
Hg^{2+}	(2.5～5.0) $\times10^{-5}$	CCl_4	6mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$，pH4	完全			一取代螯合物，在pH=4～14间以双取代物
	1×10^{-4}	CCl_4	1mol·L^{-1} HCl	完全			被萃取
		CCl_4	>0	完全		26.8	
In^{3+}	10^{-3}	$CHCl_3$	2.5～6.0	完全			
	过量	CCl_4	5～6.3	完全		4.84	
		乙酸乙酯	3				
Mn^{2+}	(0.7～1.4) $\times10^{-4}$	CCl_4	9.7	完全			存在 3%～20%吡啶
		乙酸乙酯	6.5				
MoO_4^{2-}		乙酸乙酯	3				
Nb^{5+}		CCl_4	4～5.5	完全			
Ni^{2+}	2.5×10^{-5}	CCl_4	6～9	完全		−0.63	
		$CHCl_3$	0～10				
Os		CCl_4	7～9	不完全			
Pb^{2+}	(2.5～5.0) $\times10^{-5}$	CCl_4	8～10	定量萃取		0.44	
		$CHCl_3$	8.5～11.5	定量萃取		−0.9	
Pd^{2+}	5×10^{-6}	CCl_4	强酸	完全			
Po	4×10^{-5}	$CHCl_3$	1～5	95			
	2.5×10^{-4}	CCl_4	1mol·$L^{-1}$$HNO_3$	>95			
Pt^{2+}	0.01%	苯	(0.5～5.25)mol·L^{-1} H_2SO_4	完全			各干扰离子可用 HCl 反萃取除去
Se^{4+}	$(4～6)\times10^{-5}$	CCl_4	6mol·L^{-1}HCl	完全			Te^{4+}，Ag^+，Bi^{3+}不被萃取；Hg^{2+}，Ca^{2+}可用双硫腙预萃取除去，Se^{4+}留在水相
Sn^{2+}		CCl_4	5～9	完全			
Te(Ⅳ)	1.8×10^{-3}	CCl_4	1mol·L^{-1}HCl	>95			
Tl^+	0.03%	$CHCl_3$	10.0	可以萃取			存在氰化物和酒石酸盐
	过量	$CHCl_3$	11～14.5	80			
Zn	2.5×10^{-5}	CCl_4	6～9.5	完全		2.0	
	0.01%	$CHCl_3$	5.5	完全			比在 CCl_4 中更稳定

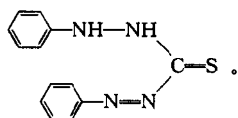
① 双硫腙  。

表 2-32 用二乙氨基二硫代甲酸盐(DDTC)①萃取金属离子[1~4]

被萃取离子	萃取剂浓度 c/mol·L^{-1}	溶剂	水相 pH 值	萃取情况	lgK_{ex}	备注
Ag^+	0.01～0.03	CCl_4	4～11	完全	11.90	有 0.006mol·L^{-1} EDTA 存在
		乙酸乙酯	3	完全		
As	0.01～0.03	CCl_4	5～6	完全		有 0.006mol·L^{-1} EDTA 存在，pH＞8 后不萃取
		$CHCl_3$	1	完全		
Au^{3+}		CCl_4	4～11	不完全		
Bi^{3+}	0.01～0.03	CCl_4	4～11	完全	16.79	存在 0.006mol·L^{-1} EDTA 和 0.03mol·L^{-1} CN^-
		5+2 $CHCl_3$+丙酮	0～10	可以萃取		
Cd^{2+}	0.01～0.03	CCl_4 或 $CHCl_3$	5～11	完全	5.41	有 0.006mol·L^{-1} EDTA 存在
		乙酸乙酯	3			
Co^{2+}		5+2 $CHCl_3$+丙酮	0～10	可以萃取		
	0.01～0.03	CCl_4	6.0	完全	2.33	
Cr(Ⅵ)		$CHCl_3$	0～6	可以萃取		
Cu^{2+}	0.01～0.03	CCl_4	4～11	完全	13.70	
		$CHCl_3$	稀 H_2SO_4	完全		
		5+2 $CHCl_3$+丙酮	0～10	可以萃取		
Fe^{2+}		CCl_4	4～11		1.20	
Fe^{3+}		$CHCl_3$	1	完全		
		CCl_4	4～9.8			
Ga^{3+}		乙酸乙酯	1.5～5	完全		
		CCl_4	5.5	不完全		
Hg^{2+}	0.01～0.03	CCl_4	4～11	完全	31.94	
		乙酸乙酯	3			
In^{3+}	0.01～0.03	CCl_4	4～11	完全	10.34	
		乙酸乙酯	3～10			
Mn^{2+}	0.01～0.03	CCl_4	6～9	完全	−4.42	
		乙酸乙酯	6.5			
Mo(Ⅵ)		乙酸乙酯	3			
Nb(Ⅴ)		CCl_4	4～5.5			
Ni^{2+}	0.01～0.03	CCl_4	5～11	完全	11.58	
		$CHCl_3$ 或 5+2 $CHCl_3$+丙酮	0～8	完全		
Os		CCl_4	7～9	不完全		
Pb^{2+}	0.01～0.03	CCl_4	4～11	完全	7.77	
		$CHCl_3$	1	完全		
		乙酸乙酯	≈0.2			
Pd^{2+}	0.01～0.03	CCl_4	4～11	完全		有（0.01～0.03）mol·L^{-1}EDTA 存在时不干扰
Pt^{4+}		CCl_4	4～11	不完全		
Pu(Ⅵ)		乙酸戊酯或戊醇	3	可以萃取		
Re(Ⅶ)		乙酸乙酯	浓 HCl			
Sb^{3+}	0.01～0.03	CCl_4	4～9.5	完全		
		5+2 $CHCl_3$+丙酮	0～7	完全		
Se(Ⅳ)	0.01～0.03	CCl_4	4～6.2	完全		
Sn^{4+}	0.01～0.03	CCl_4	4～6.2	完全		
		$CHCl_3$ 或 5+2 $CHCl_3$+丙酮	1～8	完全		
Te(Ⅳ)	0.01～0.03	CCl_4	4～8.8	完全		

续表

被萃取离子	萃取剂浓度 c/mol·L^{-1}	溶剂	水相 pH 值	萃取情况	$\lg K_{ex}$	备注
		$CHCl_3$、苯	0.001～5.0mol·L^{-1}强酸			
Tl^+	0.01～0.03	CCl_4	5～13	完全		
Tl^{3+}	0.01～0.03	$CHCl_3$ 或 CCl_4	4～11	完全	−0.53	
UO_2^{2+}		苯	1～5			
		CCl_4	4～8			
		$CHCl_3$，乙酸戊酯、乙醚，甲基异丁酮	6.5～8.5 2.0～3.5	 可以萃取		
		丁醇	1.5～3.0	可以萃取		
V(V)	0.01～0.03	CCl_4	3～6	完全		>7 后不萃取
	0.01～0.03	乙酸乙酯或 $CHCl_3$	≈3	完全		
W(VI)		乙酸乙酯	1～3	可以萃取		
Zn^{2+}		$CHCl_3$	1～7	完全		
		$CHCl_3$＋丙酮	1～10	完全		
		CCl_4	4～11	完全	2.96	

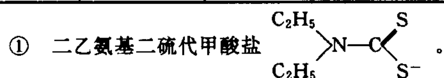
① 二乙氨基二硫代甲酸盐  。

表 2-33　用二乙氨基二乙基二硫代氨基甲酸(DDDC)①萃取金属离子

被萃取离子	水相，pH 值	有机相	备注
Ag^+	5mol·L^{-1}H_2SO_4 或 3mol·L^{-1}HCl 或 pH<12	CCl_4	
As^{3+}	5mol·L^{-1}HCl 或 5mol·L^{-1}H_2SO_4	CCl_4	
	<12	CCl_4	
	(0.05～5)mol·L^{-1}H_2SO_4	$CHCl_3$	
Au^{3+}	1～12	CCl_4	部分萃取
Bi^{3+}	5mol·L^{-1}H_2SO_4 或 3mol·L^{-1}HCl		与 Pb^{2+}，Zn^{2+} 分离
Cd^{2+}	>1	CCl_4	
Co^{2+}	2.5～12	CCl_4	
CrO_4^{2-} 或 $Cr_2O_7^{2-}$	≈5	CCl_4	部分萃取
Cu^{2+}	7.5mol·L^{-1}HCl，或 5mol·L^{-1}H_2SO_4	CCl_4	与 Bi^{3+}，Pb^{3+} 等分离，测定合金，矿物和有机化合物的铜
Fe^{2+} 和 Fe^{3+}	2～10	CCl_4	
Ga^{3+}	4～6	CCl_4	
Hg^{2+}	<(12～5)mol·L^{-1}H_2SO_4 或 6mol·L^{-1}HCl	CCl_4	
In^{3+}	1～10	CCl_4	
Mn^{2+}	6～9	CCl_4	
	7.0～8.5(柠檬酸缓冲液)	$CHCl_3$	
MoO_4^{2-}	<4.5	戊醇＋CCl_4	
	<5mol·L^{-1}H_2SO_4 或<2mol·L^{-1}HCl	(1∶4)	
Ni^{2+}	2～12	CCl_4	
Os^{4+}	4.6～9	CCl_4	E②＝30%～50%
Pb^{2+}	<12 的所有 pH	CCl_4	
	<1mol·L^{-1}HCl 或 2mol·L^{-1}H_2SO_4		
Pd^{2+}	10mol·L^{-1}无机酸	CCl_4	
	<12		
Pt^{2+}	<12	CCl_4	
Sb^{3+}	<9		
	<5mol·L^{-1}HCl 或 H_2SO_4		
SeO_3^{2-}	5.5	CCl_4	

续表

被萃取离子	水 相，pH 值	有 机 相	备 注
	<5mol・$L^{-1}H_2SO_4$，或HCl		
Sn^{2+}	(0.05～5)mol・$L^{-1}H_2SO_4$ 或 (1～4)mol・L^{-1}HCl	CCl_4 或 $CHCl_3$	从合金中分离Sn
Sn^{4+}	2.5mol・$L^{-1}H_2SO_4$		部分萃取
	4～5(HCl)	CCl_4	
Te^{4+}	<8.5	CCl_4	
	<1mol・$L^{-1}H_2SO_4$ 或 HCl		
Tl^{+}	3.5～12.0	CCl_4	
Tl^{3+}	<12 或<5mol・$L^{-1}H_2SO_4$ 或 HCl	CCl_4	
UO_2^{2+}	6～8	$CHCl_3$(不宜用 CCl_4)	
VO_3^-	4.0～5.5	CCl_4	
WO_4^{2-}	0.1mol・L^{-1}HCl	0.4%试剂+$CHCl_3$	E=70%
Zn^{2+}	2.5～12.0	CCl_4	用于测食品中锌

① 二乙氨基二乙基二硫代氨基甲酸  。

② E 为萃取率(以下各表均同)。

6. 有机含磷化合物

表 2-34 用磷酸二丁酯(DBP)①萃取金属离子[4]

被萃取离子	萃取剂浓度 c/mol・L^{-1}	溶 剂	水 相	E/%	备 注
Ac^{3+}	0.1	$CHCl_3$	0.01mol・$L^{-1}HClO_4$	90	
Am^{3+}	0.1	己烷和各种溶剂	0.1mol・$L^{-1}HNO_3$	96(己烷)	
	0.1	$CHCl_3$	0.01mol・$L^{-1}HClO_4$	完全	
Be^{2+}	0.5	甲苯	0.25mol・$L^{-1}HNO_3$	完全	
Eu^{3+}	0.1	己烷和各种溶剂	0.1mol・$L^{-1}HNO_3$	完全(己烷)	用 CCl_4 时为 98%
锕系	0.3～0.5	乙醚	0.1mol・$L^{-1}HClO_4$	完全	
镧系	0.3～0.5	CCl_4 或 $CHCl_3$	0.1mol・$L^{-1}HNO_3$	完全	
Nb(Ⅴ)	0.6	乙醚	1mol・$L^{-1}HNO_3$	>95	
Pa(Ⅴ)	0.1	各种有机溶剂	2mol・$L^{-1}HNO_3$	完全	
Sc^{3+}	0.01	乙酸异丁酯	(0.1～10)mol・$L^{-1}HNO_3$	>95	
Th^{4+}	0.1	$CHCl_3$	1mol・$L^{-1}HNO_3$	完全	
UO_2^{2+}	0.1～0.5	$CHCl_3$ 或 MIBK	0.1mol・$L^{-1}HClO_4$	完全	
	0.1	己烷或 CCl_4	0.1mol・$L^{-1}H_2SO_4$	完全	
Y^{3+}	0.1	$CHCl_3$	0.1mol・$L^{-1}HNO_3$	完全	
	0.6	乙醚	1mol・$L^{-1}H_2SO_4$	>95	
Zr(Ⅳ)	0.6	乙醚	1mol・$L^{-1}HNO_3$	>95	

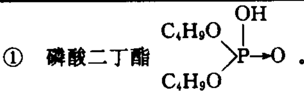
① 磷酸二丁酯  。

表 2-35 用磷酸三丁酯①(TBP)萃取金属离子

被萃取离子	水 相	有 机 相	备 注
Ag^{+}	HCl，NaCl	TBP(100%)	
	0.1mol・L^{-1}HCl	TBP	
Al^{3+}	HCl	TBP(100%)	
Am^{3+}	5mol・L^{-1}NaSCN	5%TBP+己烷	
Be^{2+}	LiCl，0.1mol・L^{-1}HCl	TBP(100%)	
Bi^{3+}	(0.1～0.6)mol・$L^{-1}HClO_4$		
	硫 脲	TBP	

续表

被萃取离子	水相	有机相	备注
	稀 HNO_3,KI	TBP(100%)	与 Hg^{2+},Cd^{2+},In^{3+},Zn^{2+}分离
Ca^{2+}	1%NaOH	偶氮-偶氮氧 BN TBP/CCl_4	与 Ba^{2+},碱金属分离
Cd^{2+}	稀 HNO_3,KI	TBP(100%)	与 Hg^{2+},Bi^{3+},In^{3+},Zn^{2+}分离
Ce^{3+}	HNO_3-H_2SO_4	TBP(100%)	
	6mol·$L^{-1}HNO_3$,NH_4NO_3	TBP(100%)	从土壤,淤泥等分离
	(0.01～0.001)mol·$L^{-1}HClO_4$	TBP(100%)	
	pH2.9(HNO_3),H_2O_2	0.5mol·L^{-1}TBP+苯+HTTA(0.2mol·L^{-1})	与 Zr^{4+},Nb^{5+},Ru 分离
Co^{2+}	HCl(LiCl10mol·L^{-1})	TBP(100%)	
	10.5mol·L^{-1}HCl	TBP(40%)松节油	与 Ni^{2+}分离
	8mol·L^{-1}HCl		与 Ni^{2+}分离
	HCl-CH_3COONa 缓冲液 pH4～8,60%KSCN	TBP-HTTA/环己烷	
CrO_4^{2-}	(0.02～0.08)mol·$L^{-1}H_2SO_4$,H_2O_2	TBP(25%)+苯	以过铬酸形式被萃取
	1mol·L^{-1}HCl,1mol·$L^{-1}NH_4Cl$	30%TBP+二甲苯	
Cu^{2+}	8mol·L^{-1}HCl	TBP(100%)	与 Fe^{2+},Co^{2+},Ni 分离
	1mol·L^{-1}HCl 痕量 Fe^{2+}	50%TBP+苯	
	10mol·L^{-1}LiCl	TBP(100%)	
	pH=2～8	TBP(100%)	
	2%KSCN	—	
Fe^{3+}	pH=1.5～2 KSCN($m_{SCN}:m_{Fe}$=2.5)	TBP(50%)+CCl_4	
	(2～6)mol·L^{-1}HCl	TBP(100%)	3mol·L^{-1}HCl 中分离系数: Fe/Ni=3.4×10^5; Fe/Co=2.8×10^5
Ga^{3+}	6mol·L^{-1}HCl	20%TBP+煤油	E≈85%
	6mol·L^{-1}HCl	3%TBP+非极性溶剂	E>90%
		25%TBP+苯	与 In^{3+},Tl^{3+}分离
Hf^{4+}	HNO_3,HF($m_{Hf}:m_F$=1:1)	50%TBP+二甲苯	
Hg^{2+}	稀 HNO_3,KI(过量)		与 Bi^{3+},Cd^{2+},In^{3+},Zn^{2+}分离
In^{3+}	稀 HNO_3,碱金属碘化物	TBP(100%)	与 Ga^{3+},Tl^{3+}分离
	6mol·L^{-1}HCl		
La^{3+}	HNO_3,$LiNO_3$,EDTA	TBP(100%)	与其他稀土元素分离
Mn^{2+}	1mol·L^{-1}HCl,2.5mol·L^{-1} $AlCl_3$	40%TBP+二甲苯	
MoO_4^{2-}	6mol·L^{-1}HCl	TBP(100%)	
	6mol·L^{-1}HCl,4mol·L^{-1}LiCl	20%TBP+$CHCl_3$	
Nb^{5+}	(8～10)mol·L^{-1}HCl	1%TBP+二甲苯	从核分裂产物分出
	(7.5～8.5)mol·L^{-1}HCl	TBP(100%)	与 Ta^{5+}分离
Nb^{5+}	>2mol·L^{-1}HF,(4～5)mol·$L^{-1}H_2SO_4$	TBP	
	(0.5～2)mol·L^{-1}HF(H_2SO_4)	TBP(100%)	与 Ta^{5+}分离
	1mol·L^{-1}HF	80%TBP+煤油	与 Ta^{5+}分离
	(10～12)mol·$L^{-1}HNO_3$	50%TBP+煤油	E=80%～90%
Np^{4+}	(0.5～1.3)mol·$L^{-1}HNO_3$	30%TBP+CCl_4	
Pa^{5+}	6mol·L^{-1}HCl	15%TBP+煤油	E=85%
Pd^{2+}	4mol·L^{-1}HCl	TBP(100%)	E=62%
	I^-	15%TBP+己烷	与 Rh^{4+},Ir^{4+}分离
	0.5mol·$L^{-1}HNO_3$	TBP(100%)	44.4%
	SCN^-(Pd:SCN=10:1),pH1	TBP(100%)	
	pH=2～8〔或(0.5～2)mol·L^{-1}HCl〕	TBP(90%～100%)	
	1.5%SCN^-		
Pt^{4+}	HCl	TBP(100%)	与 Pd,Rh 分离

续表

被萃取离子	水　　　相	有　机　相	备　　　注
	pH1,KSCN (m_{SCN^-} : m_{Pt}=10 : 1)	TBP(100%)	与Rh,Ir分离
Pu^{4+}	pH3.0(HNO_3)	30%TBP+煤油	与UO_2^{2+}分离
及Pu(Ⅵ)	7mol·L^{-1}HCl	TBP(100%)	与UO_2^{2+}和核分裂产物分离
ReO_4^-	5mol·$L^{-1}H_2SO_4$	2.5mol·L^{-1}TBP	
SC^{3+}	(8～12)mol·L^{-1}HCl	TBP(100%)	
	HCl,$CaCl_2$(5mol·L^{-1})	TBP(100%)	E=92%
	(13～16)mol·$L^{-1}HNO_3$	TBP(100%)	
	1mol·$L^{-1}NH_4SCN$	15%TBP+$CHCl_3$	E=97.5%(与Th^{4+}分离)
Ta^{5+}	(0.5～2)mol·L^{-1}HF,H_2SO_4	TBP(100%)	
	1mol·L^{-1}HF	80%TBP+煤油	与Nb^{5+}分离
Th^{4+}	5mol·L^{-1}HCl	TBP(100%)	Th^{4+},Pa^{5+}和UO_2^{2+}相互分离
	1.5mol·$L^{-1}HNO_3$	20%TBP+CCl_4	从独居石分出
Ti^{4+}	5mol·L^{-1}HCl,4mol·$L^{-1}MgCl_2$	60%TBP+二甲苯	
	11mol·$L^{-1}H_2SO_4$	30%TBP+CCl_4	E>85%,与Zr^{4+}分离
Tl^{3+}	HCl	TBP(100%)	
	H_2SO_4,NaCl	50%TBP+正辛烷或正癸烷	与Zn^{2+},Pb^{2+}分离
UO_2^{2+}	(4～6)mol·$L^{-1}HNO_3$(Al,Ca,Na的硝酸盐为盐析剂)	50%TBP+己烷	与^{233}Pa及核分裂产物分离
	4mol·$L^{-1}HNO_3$〔$Th(NO_3)_4$或$NaNO_3$为盐析剂〕	30%TBP+$CHCl_3$	与Mo,Pd,Ru分离
	6mol·$L^{-1}HNO_3$(Cu、Co、Zn、Fe、Al、Na的硝酸盐)	19%TBP+煤油	
	HNO_3	10%TBP+CCl_4	测合金中的UO_2^{2+}
	0.5mol·$L^{-1}HNO_3$	20%TBP+煤油	与Pu分离
	饱和$Al(NO_3)_3$溶液	10%TBP+己烷	
	pH=0.5～1.4	9%TBP+$CHCl_3$	
	1mol·$L^{-1}HNO_3$(2M氨基磺酸亚铁)	30%TBP+苯	测定Pu中的铀
	0.5mol·L^{-1}HCl	TBP(100%)	E>95%以核分裂元素合金中分出
	pH=2.5～3.0	20%TBP+CCl_4	与Zr,Th,Fe,Be,Al分离
	pH3.0,6mol·$L^{-1}NaNO_3$	25%TBP+异辛烷	
UO_2^{2+}	pH=3.5～3.9,SCN^-	32.5%TBP+$CHCl_3$	
	抗坏血酸,NH_4SCN,NH_4NO_3	TBP(100%)	
	pH1.5 SCN^-(0.25mol·L^{-1})抗坏血酸(5%)	10%TBP+CCl_4	
	LiCl(或$LiClO_4$)	30%TBP+苯	与Fe^{3+}分离
	HF $Al(NO_3)_3$	TBP(100%)+苯	从Zr合金分出
WO_4^{2-}	>8mol·L^{-1}HCl	TBP(100%)	
Y^{3+}	12mol·$L^{-1}HNO_3$	TBP(100%)	E=97%,与^{90}Sr分离
	HNO_3-HF	TBP(100%)	与^{90}Sr分离
	pH=2.5～3.0(加高浓度NO_3^-及和HTTA)		
Zr^{4+}	(8～10)mol·L^{-1}HCl	1%TBP+甲苯	与Nb分离
	0.2mol·L^{-1}HCl	50%TBP+乙甲酮或$CHCl_3$或煤油	
	HNO_3	TBP(100%)	与Hf,Nb分离
	11mol·$L^{-1}H_2SO_4$	30%TBP+CCl_4	E=3%,与Ti^{4+}分离

① 磷酸三丁酯 $(C_4H_9O)_3P\rightarrow O$,市售TBP中含有多种杂质,影响萃取,需除去。纯化方法如下:

a. 用0.4%NaOH溶液每次洗涤有机相,除去丁酯、磷酸一丁酯(MBP)、磷酸二丁酯(DBP),然后反复用水洗涤有机相,最后真空干燥;

b. 用等体积6mol·L^{-1} HCl在60℃时与有机相振摇12h,然后用水及5%Na_2CO_3反复洗涤有机相,最后在30℃时真空干燥;

c. 在1L蒸馏瓶中放入100ml粗TBP及500ml0.4%NaOH水溶液,通入水蒸汽蒸馏,直至蒸出200ml蒸馏液为止,取出的TBP水洗数次,经真空干燥即得。

表 2-36　用三正辛基氧膦(TOPO)萃取金属离子[1,4]

被萃取离子	水　相	有　机　相	萃取情况
Am^{3+}	0.2mol·L^{-1} HNO_3	0.3mol·L^{-1} TOPO+环己烷	E=94%
	1mol·L^{-1} NH_4SCN,pH2.8	0.1mol·L^{-1} TOPO+二甲苯	E=98%
As^{3+}	0.1mol·L^{-1} HCl	TOPO+环己烷	E=93%
Au^{3+}	酸性的氯化物溶液	TOPO	完全
Bi^{3+}	0.2mol·L^{-1} HNO_3 或 0.5mol·L^{-1} HCl+0.5mol·$L^{-1}$$HNO_3$	0.5mol·L^{-1} TOPO+环己烷	E>95%
Ce^{4+}	(1～8)mol·L^{-1} HNO_3	0.1mol·L^{-1} TOPO	
	1mol·L^{-1} HNO_3,7mol·L^{-1} $NaNO_3$		E=97%
	(3～5)mol·L^{-1} H_2SO_4		E=80%
Cm^{3+}	HNO_3	5%TOPO+二甲苯	
CrO_4^{2-}	1mol·L^{-1} HCl	0.1mol·L^{-1} TOPO+环己烷	E=99%
Cu^{2+}	7mol·L^{-1} HCl		部分萃取
Eu^{3+}	1mol·L^{-1} NH_4SCN,pH2.8	0.01mol·L^{-1} TOPO+二甲苯	94%
Fe^{3+}	7mol·L^{-1} HCl	0.1mol·L^{-1} TOPO+环己烷	
	1mol·L^{-1} HCl+(5～7)mol·L^{-1} NaCl	0.1mol·L^{-1} TOPO+环己烷	
	(1～3)mol·L^{-1} H_2SO_4+7mol·L^{-1} HCl 或 3mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$+3mol·$L^{-1}$ NaCl	0.1mol·L^{-1} TOPO+环己烷	
Ga^{3+}	7mol·L^{-1}HCl 或 7mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$ 或 7mol·$L^{-1}$$HClO_4$	TOPO	完全
Hf^{4+}	(1～7)mol·L^{-1} HCl,或 H_2SO_4 或 HNO_3 或 $HClO_4$	(0.01～0.05)mol·L^{-1} TOPO+环己烷	完全
La 系(Ⅲ)	稀酸	TOPO-煤油	部分萃取
MoO_4^{2+}	pH≈1(HCl,HNO_3,H_2SO_4,$HClO_4$)	0.1mol·L^{-1} TOPO+环己烷	
	(4～5)mol·L^{-1}HCl (1～5)mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$ 或 5mol·L^{-1}HCl 或 1mol·$L^{-1}$$HNO_3$,5mol·$L^{-1}$NaCl		
Nb^{5-}	4mol·L^{-1} HCl,0.3mol·L^{-1}酒石酸(或0.2mol·L^{-1}乳酸)	0.1mol·L^{-1} TOPO+环己烷	E>99%
Np^{4+}	1mol·L^{-1}和 8mol·$L^{-1}$$HNO_3$(有 $NaNO_3$ 存在)	0.01mol·L^{-1} TOPO+Amsco	
	6mol·L^{-1}(HNO_3+$NaNO_3$)		
	9mol·L^{-1} HCl 或 9mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$+2mol·$L^{-1}$HCl	5%TOPO+二甲苯	99%(可与 Th,Ce 分离)
Np^{5+}	(2～8)mol·L^{-1} HNO_3	0.3mol·L^{-1} TOPO+Amsco	E≈50%
Pu^{4+},Pu^{6+}	(9～10)mol·L^{-1} HCl	0.1mol·L^{-1} TOPO+环己烷	完全
	(6～7)mol·L^{-1} HNO_3	0.1mol·L^{-1} TOPO+环己烷	E>95%
	0.1mol·L^{-1} Na_2CO_3		仅萃取 Pu^{4+}
Sb^{3+}	(2～4)mol·L^{-1} HCl 或 0.5mol·L^{-1} HCl,$AlCl_3$	0.1mol·L^{-1} TOPO+环己烷	E=99%
Sb^{5+}	(8～10)mol·L^{-1} HCl 或 0.5mol·L^{-1}HCl-H_2SO_4 或 0.5mol·L^{-1}HCl-$AlCl_3$	0.1mol·L^{-1} TOPO+环己烷	E=99%
$Sn^{2+,4+}$	(1～6)mol·L^{-1} HCl	0.1mol·L^{-1} TOPO+环己烷	E=98%
	1mol·L^{-1}HCl,5mol·L^{-1} LiCl		
Ta^{5+}	6mol·L^{-1} HCl+0.2mol·L^{-1}乳酸		E=60%
TcO_4^-	1mol·L^{-1} H_3PO_4	0.1mol·L^{-1} TOPO+环己烷	E=99%
	1mol·L^{-1} HNO_3	0.5mol·L^{-1} TOPO+癸烷	E=98%
Th^{4+}	(5～7)mol·L^{-1}HCl 或(0.5～1)mol·$L^{-1}$$HNO_3$+(7～7.5)mol·$L^{-1}$ $NaNO_3$ 或(0.5～2)mol·$L^{-1}$$HNO_3$	0.1mol·L^{-1} TOPO+环己烷	E=99%
	0.1mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$-0.06mol·$L^{-1}$ H_3PO_4		完全(可与稀土分离,0.3mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$ 反萃,545nm 比色测定 Th)

续表

被萃取离子	水相	有机相	萃取情况
	$6mol \cdot L^{-1}HCl$ 或 $4.5mol \cdot L^{-1}$ $HCl+5\%$甲醇	5%TOPO+二甲苯	$E>95\%$(可与Ce分离)
	$HBr>5mol \cdot L^{-1}$	$0.1mol \cdot L^{-1}$ TOPO+环己烷	完全
Ti^{4+}	$>7mol \cdot L^{-1}$ H_2SO_4	$0.1mol \cdot L^{-1}$ TOPO+环己烷	$E=95\%$
	$7mol \cdot L^{-1}HCl$(或 $6mol \cdot L^{-1}H_2SO_4$), SCN^-	$0.01mol \cdot L^{-1}$ TOPO+环己烷	$E=95\%$
UO_2^{2+}	$(2\sim10)mol \cdot L^{-1}$ HCl	$0.1mol \cdot L^{-1}$ TOPO+环己烷	$E>95\%$
	$(1\sim4)mol \cdot L^{-1}$ HNO_3	3%TOPO+苯	完全(与Th,Zr镧系元素分离)
	$6mol \cdot L^{-1}HBr$	$0.1mol \cdot L^{-1}$ $TOPO+CHCl_3$	完全(与Th分离因子达1000)
	$5mol \cdot L^{-1}$ HCl	5%TOPO+二甲苯	完全
	$2mol \cdot L^{-1}$ $HCl\text{-}50\%CH_3OH$		完全(可与Np,Th,Ce分离)
	$1mol \cdot L^{-1}$ $HNO_3\text{-}3\%NaF$	$0.05mol \cdot L^{-1}$ TOPO+环己烷	完全(可与大量Th,Zr,稀土,Fe分离)
Zn^{2+}	$1mol \cdot L^{-1}$或 $3mol \cdot L^{-1}HCl+(3\sim6)mol \cdot L^{-1}H_2SO_4$	$0.1mol \cdot L^{-1}$ TOPO+环己烷	$E=99\%$
	HCl	TOPO+苯	完全
Zr^{4+}	$>5mol \cdot L^{-1}HCl$	$0.2mol \cdot L^{-1}$ TOPO+环己烷	完全
	$1mol \cdot L^{-1}HCl+(4\sim5)mol \cdot L^{-1}NaCl$	$0.2mol \cdot L^{-1}$ TOPO+环己烷	
	$(0.5\sim10)mol \cdot L^{-1}$ HNO_3	$0.2mol \cdot L^{-1}$ TOPO+环己烷	
	$1mol \cdot L^{-1}HNO_3+(3\sim4)mol \cdot L^{-1}$ $NaNO_3$	$0.2mol \cdot L^{-1}$ TOPO+环己烷	
	$(0.2\sim7)mol \cdot L^{-1}$ H_2SO_4	$0.2mol \cdot L^{-1}$ TOPO+环己烷	

表 2-37 用磷酸二(2-乙基)己基酯(D_2EHPA)[①]萃取金属离子

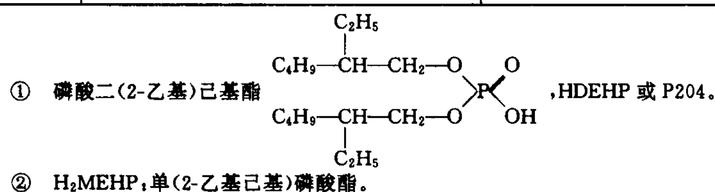
被萃取离子	萃取条件	溶剂	E/%
Ac^{3+}	$0.1mol \cdot L^{-1}$ HCl	$1.5mol \cdot L^{-1}$ D_2EHPA+甲苯	99
	pH2	$1.5mol \cdot L^{-1}$ D_2EHPA+庚烷	完全萃取
Ag^{+}	$0.1mol \cdot L^{-1}$ HCl	$1.5mol \cdot L^{-1}$ D_2EHPA+甲苯	50
Al^{3+}	$pH=0.5\sim4$	浓 D_2EHPA+煤油	可以萃取
Am^{3+}	$pH>2$	$0.15mol \cdot L^{-1}$ D_2EHPA+甲苯	>90
	$(0.05\sim0.10)mol \cdot L^{-1}$ HCl	$1.5mol \cdot L^{-1}$ D_2EHPA+甲苯	完全萃取
As^{3+}	$(0.21\sim1)mol \cdot L^{-1}$ HCl	$(0.01\sim1.5)mol \cdot L^{-1}$ D_2EHPA	<1
Au^{3+}	$0.01mol \cdot L^{-1}$ HCl	$1.5mol \cdot L^{-1}$ D_2EHPA	≈1
Ba^{2+}	$0.01mol \cdot L^{-1}$ HCl	$1.5mol \cdot L^{-1}$ D_2EHPA+甲苯	≈1
Be^{2+}	$0.25mol \cdot L^{-1}$ HNO_3	$0.5mol \cdot L^{-1}$ D_2EHPA+甲苯	≈95
Be^{2+}	pH2.2	$<0.01mol \cdot L^{-1}$ D_2EHPA+煤油	可以萃取
Bi^{2+}	$0.01mol \cdot L^{-1}$ HCl	$1.5mol \cdot L^{-1}$ D_2EHPA+甲苯	—
Bk^{3+}	$0.13mol \cdot L^{-1}$ HCl	$0.5mol \cdot L^{-1}$ D_2EHPA+甲苯	75
Bk^{4+}	$1mol \cdot L^{-1}KBrO_3+10mol \cdot L^{-1}HNO_3$	$0.15mol \cdot L^{-1}$ D_2EHPA+庚烷	(与三价镧系和锕系元素分离)
	$10mol \cdot L^{-1}$ HNO_3	$0.15mol \cdot L^{-1}$ D_2EHPA+庚烷	—
Ca^{2+}	$pH=4\sim5$	$0.64mol \cdot L^{-1}$ D_2EHPA+甲苯或二甲苯	—
Cd^{2+}	$0.03mol \cdot L^{-1}$ HCl	$1.5mol \cdot L^{-1}$ D_2EHPA+甲苯	≈10
Ce^{3+}	$pH>1$		>95
Ce^{4+}	$10mol \cdot L^{-1}HNO_3\text{-}(0.5\sim1)mol \cdot L^{-1}$ $KBrO_3$	$0.75mol \cdot L^{-1}$ D_2EHPA+庚烷	(可与三价的镧系和锕系元素分离)
Cf^{3+}	$<0.2mol \cdot L^{-1}$ HCl	$1.5mol \cdot L^{-1}$ D_2EHPA+甲苯	>90
Cm^{3+}	$pH>1$	$1.5mol \cdot L^{-1}$ D_2EHPA+甲苯	>90
Co^{2+}	$0.01mol \cdot L^{-1}$ HCl	$1.5mol \cdot L^{-1}$ D_2EHPA+甲苯	≈1

续表

被萃取离子	萃取条件	溶剂	$E/\%$
Cr^{3+}	稀酸溶液	—	<0.01
Cs^{+}	0.01mol·L^{-1} HCl	—	0.1
Cu^{2+}	0.01mol·L^{-1} HCl	1.5mol·L^{-1} D_2EHPA+甲苯	50
Dy^{3+}	<0.5mol·L^{-1} HCl	—	>95
Er^{3+}	2mol·L^{-1} HCl 或 HClO	甲苯	—
Fe^{3+}	0.3mol·L^{-1} $HClO_4$	0.1mol·L^{-1} D_2EHPA+辛烷	完全萃取
Fe^{3+}	0.1mol·L^{-1} HCl	1.5mol·L^{-1} D_2EHPA+甲苯	>99.9
Ga^{3+}	0.1mol·L^{-1} HCl	1.5mol·L^{-1} D_2EHPA+甲苯	>99
Ge^{4+}	0.5mol·L^{-1} HCl	1.5mol·L^{-1} D_2EHPA+甲苯	1
Hf^{4+}	(0.1~1.0)mol·L^{-1} HCl 或 $HClO_4$	1.5mol·L^{-1} D_2EHPA+甲苯	完全萃取
Hg^{2+}	0.1mol·L^{-1} HCl	1.5mol·L^{-1} D_2EHPA+甲苯	≈50
Hf(Ⅳ)	(0.1~1)mol·L^{-1} HCl	1.5mol·L^{-1} D_2EHPA+甲苯	完全萃取
Ho^{3+}	pH>0.3	1.5mol·L^{-1} D_2EHPA+甲苯	>95
In^{3+}	0.1mol·L^{-1} HCl	1.5mol·L^{-1} D_2EHPA+甲苯	
	8mol·L^{-1} HBr	1mol·L^{-1} D_2EHPA+庚烷	
Ir^{3+}	0.01mol·L^{-1} HCl	1.5mol·L^{-1} D_2EHPA+甲苯	≈2
K^{+}	0.1mol·L^{-1} HCl	1.5mol·L^{-1} D_2EHPA+甲苯	≈1
La^{3+}	0.01mol·L^{-1} HCl	1.5mol·L^{-1} D_2EHPA+甲苯	完全萃取
镧系	pH4	0.64mol·L^{-1} D_2EHPA+甲苯	完全萃取
Lu^{3+}	<2mol·L^{-1} HCl	1.5mol·L^{-1} D_2EHPA+甲苯	>95
Mg^{2+}	0.01mol·L^{-1} HCl	1.5mol·L^{-1} D_2EHPA+甲苯	≈8
Mn^{2+}	pH≈4	0.64mol·L^{-1} D_2EHPA+甲苯	
MoO_4^{2-}	(0.1~1.0)mol·L^{-1} HCl	1.5mol·L^{-1} D_2EHPA+甲苯	≈90
Nb^{5+}	0.5mol·L^{-1} HCl	1.5mol·L^{-1} D_2EHPA+甲苯	≈50
Nd^{3+}	0.1mol·L^{-1} HCl	1.5mol·L^{-1} D_2EHPA+甲苯	>95
Ni^{2+}	0.1mol·L^{-1} HCl	1.5mol·L^{-1} D_2EHPA+甲苯	<1
Np^{4+}	5mol·L^{-1} HCl	0.21mol·L^{-1} D_2EHPA+甲苯	>99.99
Np^{5+}	0.5mol·L^{-1} HCl	0.15mol·L^{-1} D_2EHPA+甲苯	≈98(Np^{6+})
Np^{6+}	0.01mol·L^{-1} $HClO_4$		≈15~20(Np^{5+})
Os	0.01~1.0mol·L^{-1} $HClO_4$	(0.01~1.0)mol·L^{-1} D_2EHPA +甲苯	90
Pa^{5+}	0.05mol·L^{-1} $HClO_4$	0.003mol·L^{-1} D_2EHPA+甲苯	>96
	($pH_{1/2}$=0.5mol·$L^{-1}$$HClO_4$)		
	10mol·L^{-1} HNO_3	0.005mol·L^{-1} D_2EHPA+煤油	
Pb^{2+}	0.01mol·L^{-1} HCl	1.5mol·L^{-1} D_2EHPA+甲苯	≈90
Pd^{2+}	0.01mol·L^{-1} HCl	1.5mol·L^{-1} D_2EHPA+甲苯	1
Pm^{3+}	pH>1 或(0.01~0.15)mol·L^{-1} HNO_3	1.5mol·L^{-1} D_2EHPA+甲苯	95
Pr^{3+}	pH>1	1.5mol·L^{-1} D_2EHPA+甲苯	95
Pu^{4+}	1mol·L^{-1} $HClO_4$	D_2EHPA+癸烷	>99
Rb^{+}	0.01mol·L^{-1} HCl	1.5mol·L^{-1} D_2EHPA+甲苯	≈1
Sb^{3+}	0.1mol·L^{-1} HCl	1.5mol·L^{-1} D_2EHPA+甲苯	≈98
Sc^{3+}	(0.01~1.0)mol·L^{-1} $HClO_4$	1.5mol·L^{-1} D_2EHPA+甲苯	完全萃取
	HCl·HNO_3 或 H_2SO_4	D_2EHPA+煤油	
Sm^{3+}	pH>0.7	1.5mol·L^{-1} D_2EHPA+甲苯	>95
Sn^{2+}	(0.1~1)mol·L^{-1} HCl	1.5mol·L^{-1} D_2EHPA+甲苯	50
Sr^{2+}	pH≈5	0.64mol·L^{-1} D_2EHPA+甲苯	>99
Ta^{5+}	0.5mol·L^{-1} HCl	(0.01~0.1)mol·L^{-1} D_2EHPA +甲苯	60~80
Tb^{3+}	<0.3mol·L^{-1} HCl	1.5mol·L^{-1} D_2EHPA+甲苯	>95
Th^{4+}	0.1mol·L^{-1} HNO_3	0.038mol·L^{-1} D_2EHPA+甲苯	>99.9

续表

被萃取离子	萃取条件	溶剂	E/%
	0.1mol·L^{-1} $HClO_4$	0.038mol·L^{-1} D_2EHPA+甲苯	>99.9
Ti	0.1mol·L^{-1} HCl	1.5mol·L^{-1} D_2EHPA+甲苯	≈90
	(1～5)mol·L^{-1}HNO_3 或(1～10)mol·L^{-1}HCl 或(0.5～10)mol·L^{-1}H_2SO_4	D_2EHPA+H_2MEHP[②]+苯	完全萃取
$Tl^{+,3+}$	0.01mol·L^{-1} $HClO_4$	D_2EHPA+庚烷	<1
	H_2SO_4,HNO_3,$HClO_4$ 或 H_3PO_4 等无机酸液中	D_2EHPA+庚烷	定量萃取 Tl^{3+}
Tu^{3+}	2mol·L^{-1} HCl	1.5mol·L^{-1} D_2EHPA+甲苯	>95
UO_2^{2+}	1mol·L^{-1} H_2SO_4	>0.1mol·L^{-1} D_2EHPA+煤油(癸烷或甲苯)	>99
VO_3^-	0.01mol·L^{-1} HCl	1.5mol·L^{-1} D_2EHPA+甲苯	50
WO_4^{2-}	(0.1～1)mol·L^{-1} HCl	1.5mol·L^{-1} D_2EHPA+甲苯	15
Y^{3+}	0.1mol·L^{-1} HCl	1.5mol·L^{-1} D_2EHPA+甲苯	定量萃取
Yb^{3+}	2mol·L^{-1} HCl	1.5mol·L^{-1} D_2EHPA+甲苯	>95
Zn^{2+}	pH=3～5	0.64mol·L^{-1} D_2EHPA+甲苯	完全萃取
Zr^{4+}	(0.1～1)mol·L^{-1} HCl 或 HNO_3	1.5mol·L^{-1} D_2EHPA+甲苯	完全萃取

① 磷酸二(2-乙基)己基酯  ,HDEHP 或 P204。

② H_2MEHP:单(2-乙基己基)磷酸酯。

表 2-38 50%D_2EHPA(1.5mol·L^{-1})-甲苯对金属离子的萃取效果[①]

萃取效果	0.01mol·L^{-1}HCl 中	0.1mol·L^{-1}HCl 中	1mol·L^{-1}HCl 中
$D>10^2$	Ac,Am,Bi,Fe,Ga,Hf,In,Nb,Np(Ⅵ),Pa,Mo,Sc,Th,Ti,Tm,U,Y,Zn,Zr,Pm	Am,Fe,Hf,In,Mo,Nb,Np,Pa,Sc,Th,Ti,Tm,U,Zr	Hf,Mo,Np,Pa,Sc,Th,Tm,U,Zr
$10^2>D>1$	Ag[②],Ca,Hg,La,Mn,Os,Pb,Sb,Sn,V	Ac,Bi,Ga,Os,Pm,Sb,Sn,Zn	Fe,In,Nb,Os,Sb,Sn,Ti,Y
$1>D>10^{-2}$	Al,Au,Ba,Cd,Cr,Cu,Ir,Mg,Na,Ni,Np,Ra,Sr,Ta,Te,Tl,W	Ag[②],Au,Ca,Cr,Cu,Ge,Mg,Ir,La,Mn,Ni,Np,Pb,Ta,Te,Tl,V,W	Ag[②],As,Am,Au,Bi,Ga,Ge,Hg,Np,Pm,Ta,Te,Tl(Ⅱ),V,W,Zn

① 在此酸度范围内,基本上不被萃取($D<10^{-2}$)的金属离子是 K,Rb,Cs,Tc,Re,Ru,Pd,Pt,Se,Fr,Rh,Po。

② Ag 从硝酸介质中萃取。

表 2-39 用有机含磷化合物萃取锕系元素

被萃取离子	水相	溶剂	从下列物质分离
UO_2^{2+}	4.7mol·L^{-1} HNO_3	50% TBP(在乙醚中)	磷酸盐岩石,矿物和矿石(不含 Th 和 Zr)Bi 金属及各种共存金属离子
	(4～6)mol·L^{-1} HNO_3	50% TBP(在正十四烷中)	植物,土壤和水(与 Pu 共存)
	(4～5)mol·L^{-1} HNO_3	10% TBP(在苯中)	尿
	含硝酸铁的 4mol·L^{-1} HNO_3 中	30% TBP(在苯中)	磷酸盐
	2mol·L^{-1} HNO_3	50% TBP(在煤油中)	含大量钍的矿物
	(6～8)mol·L^{-1} HNO_3	TBP(在 CCl_4 中)	含于金属铀和铀化合物中的 Cu,Mn,Co 及其他金属
	2mol·L^{-1} HNO_3	20% TBP(在煤油中)	稀土,Zn,Cd,Fe,Bi,Pb,Cu,Co
	4mol·L^{-1} HNO_3+3mol·L^{-1} HF+硝酸钍粉	40% TBP(在煤油中)	β 和 γ 活性衰变产物
	5mol·L^{-1} HNO_3	100% TBP	共存金属离子
	4.4mol·L^{-1} HNO_3	30% TBP(在 CCl_4 中)	

续表

被萃取离子	水 相	溶 剂	从下列物质分离
UO_2^{2+}	稀 HNO_3	TBP(在环己烷中)	共存金属离子
	约 $5mol \cdot L^{-1}$ HNO_3	30% TBP(在 $CHCl_3$ 中)	Mg
	硝酸铝盐析溶液,调节 pH=3～5(用间甲酚紫为指示剂)	(1+10)TBP(在异辛烷中)	矿物
	硝酸铝盐析溶液,调节 pH=3～5(用间甲酚紫为指示剂)	10% TBP(在已烷中)	水,尿,空气中灰尘,矿石
	硝酸铝盐析溶液,调节 pH=3～5(用间甲酚紫为指示剂)	TBP(在异辛烷中)	废水,牛奶,草类
	硝酸铝盐析溶液,调节 pH=3～5(用间甲酚紫为指示剂)	1∶10 TBP(在己酮中)	共存金属离子
	pH=0.3 的硝酸铝盐析溶液	9% TBP(在 $CHCl_3$ 中)	合金,矿石,有机提取物
	pH=0～0.5 的硝酸铝盐析剂溶液+EDTA	9% TBP(在 $CHCl_3$ 中)	有机和无机物料,例如空气试样
	pH≈1 硝酸铝盐析溶液	5% TBP(在异辛烷中)	Hf,Zr 等
	含 KF 和 $NaNO_2$ 的硝酸铝盐析溶液	100% TBP	沉积矿物和独居石
	硝酸铝盐析溶液	TBP(在 CCl_4 中)	含铀铁矿
	硝酸铝盐析溶液	62% TBP(在 CCl_4 中)	硝酸双氧铀溶液
	pH=2.5～3 的 NH_4NO_3 盐析溶液	20% TBP(在 CCl_4 中)	矿物及组成复杂的溶液
	pH=2.5～3 的 NH_4NO_3 盐析溶液	20%TBP(在甲苯中)	土壤,淤泥,植物及动物组织
	(0.02～1)$mol \cdot L^{-1}$ HNO_3(含 30%NH_4NO_3)	50% TBP(在已烷或二乙醚中)	Al,Fe,Ca,Ba,Sr,Ni,Zn,Co,Cu,Mn,Pb,Sn,V,Mo,W
	0.1$mol \cdot L^{-1}$ HNO_3,6$mol \cdot L^{-1}$ NH_4NO_3	(24∶76)的 TBP 和苯的混合液	共存金属离子
	pH2.5 的硝酸钙盐析溶液+EDTA	5% TBP(在煤油中)	矿物和岩石
	pH=2～3 的硝酸钙盐析溶液+EDTA	20%TBP(在 CCl_4 中)	共存金属离子
	硝酸钙盐析溶液+EDTA	TBP(在 CCl_4 中)	共存金属离子
	1$mol \cdot L^{-1}$ HNO_3,2.5$mol \cdot L^{-1}$ $NaNO_3$	50% TBP(在庚烷中)	锆矿
	$NaNO_3$ 盐析溶液	50% TBP(在煤油中)	矿石
	6$mol \cdot L^{-1}$ $NaNO_3$,调节 pH 至 3	25% TBP(在异辛烷中)	共存金属离子
	7$mol \cdot L^{-1}$ HCl	50% TBP(在正已烷中)	Th,Fe,Al,Ca,Ba,Sr,Zn,Ni,Co,Cu,Mn,Pb,W,Sb
	(4.5～5.0)$mol \cdot L^{-1}$ HCl	30% TBP(在苯中)	金属铀试样中的痕量 Th
	10%NH_4SCN 溶液(pH=3.5～3.9)+EDTA	32.5% TBP(在 CCl_4 中)	共存金属离子
	含抗坏血酸和过量 NH_4SCN 的 pH≈1.5 的溶液	10% TBP(在 CCl_4 中)	提取溶液及独居石
	7$mol \cdot L^{-1}$ HNO_3 或 pH=2.5～3.0 的 6$mol \cdot L^{-1}$ $NaNO_3$	0.1$mol \cdot L^{-1}$ TOPO(在环己烷中)	大量 Bi 及许多其他元素
	含 $NaNO_3$ 盐析剂的稀 HNO_3	0.1$mol \cdot L^{-1}$ TOPO(在环己烷中)	共存金属离子
	2$mol \cdot L^{-1}$ HNO_3+小量氨基磺酸、硫酸亚铁铵和 NaF	0.5$mol \cdot L^{-1}$ TOPO(在环己烷中)	Pu^{3+}
	海水(0.03$mol \cdot L^{-1}$ NH_4Ac,10^{-3} $mol \cdot L^{-1}$ EDTA,调节 pH 至 6.5)	2% D_2EHPA(在 CCl_4 中)	海水
Th^{4+}	稀 HNO_3(≈1.5$mol \cdot L^{-1}$)	1.5$mol \cdot L^{-1}$ D_2EHPA(在庚烷中)	骨灰
	0.1$mol \cdot L^{-1}$ HNO_3(含不大于 0.5$mol \cdot L^{-1}$ 硫酸盐,不大于 0.06$mol \cdot L^{-1}$ 磷酸盐,2$mol \cdot L^{-1}$ $NaNO_3$)	0.1$mol \cdot L^{-1}$ TOPO(在环己烷中)	独居石砂

续表

被萃取离子	水相	溶剂	从下列物质分离
Ac^{3+}	pH1.6 溶液	1.5mol・L^{-1} D_2EHPA(在庚烷中)	铀厂排污
Am^{3+} Cm^{3+}	pH4.5 溶液	20% D_2EHPA(在甲苯中)	尿
Bk^{4+}	10mol・L^{-1} HNO_3-0.1mol・L^{-1} $KBrO_3$	0.15mol・L^{-1} D_2EHPA(在庚烷中)	铀裂变产物

7. 吡唑酮

表 2-40 用 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-5-吡唑酮(PMBP)①萃取金属离子[1,4]

金属	萃取50%时的 pH 值	组成	lg$K$	最大量萃取时 pH 值	PMBP-苯溶液浓度 c/mol・L^{-1}	协萃剂浓度 c/mol・L^{-1}	备注
1	2	3	4	5	6	7	8
Ac^{3+}		AcA_3	−7.54	5.5	0.05⑧		与 Ra、Th、Pb、Bi 分离
	3.92		−8.79	>4.5, I = 0.1mol・kg^{-1}	0.1		与 Th、U、Cm、Am 分离,E>95%
				2	0.1②	1mol・L^{-1}TBP	
Am^{3+}		AmA_3・2TBP		0.1mol・$L^{-1}$$HNO_3$	0.05⑤	0.5mol・L^{-1}TBP	萃取 Am^{5+},与 Np、Pu、Cm、Bk 分离
	2.59		−4.43	>3,I=0.1mol・kg^{-1}	0.1③		E>95%
Ba^{2+}				≈7	0.1②	1mol・L^{-1}TBP	
Bi^{3+}				0.5	0.1②	1mol・L^{-1}TBP	
Bk^{4+}				0.1mol・$L^{-1}$$HNO_3$	0.05⑤	0.05mol・L^{-1} TOPO	
Ca^{2+}	9.70				0.01		
	5.15			6:5~9	0.01④		
				>6.8	0.02⑦		
Cd^{2+}				6.2~9.5	0.03⑨		微量萃取
Ce^{3+}	4.19	CeA_3	−6.56	>5	0.01		
		CeA_2・HA		≈4	0.05		
				>1.5	0.1②	1mol・L^{-1}TBP	
	3.05			3.7	0.1②		
	2.04			>2.7	0.1⑥		
	3.53		−6.71	> 4, I = 0.1mol・kg^{-1}	0.05③		E>90%
Cf^{3+}	2.16		−3.25	>2.8,I=0.1mol・kg^{-1}	0.1③		完全
Cf^{3+}				0.1mol・$L^{-1}$$HNO_3$	0.05	0.05mol・L^{-1} TOPO	
Cm^{3+}				0.1mol・$L^{-1}$$HNO_3$	0.05	0.05mol・L^{-1} TOPO	完全
			−0.5	pH = 1 ~ 2 (HNO_3), I=0.5mol・kg^{-1}	0.05④		
	2.50		−4.24	>3.0,I=0.1mol・kg^{-1}	0.1③		萃取完全
Co^{2+}	2.25	CoA_2	−1.87	3~5	0.05④		
	4.95	CoA_2		6	0.05		
				4~9.5	0.03⑨		微量萃取
Cr^{3+}				≈2	0.03⑨		微量萃取
				3~6	0.0001⑨		(70~100)℃定量萃取,<50℃萃取率<4%
Cu^{2+}				2~9.5	0.03⑨		微量萃取
	1.35	CuA_2	1.36	>2.5	0.01④		
Er^{3+}	3.51	ErA_3		>4.2	0.01		
	1.38			>2.1	0.1⑥		
	2.45			3.2	0.1③		
Dy^{3+}	3.47	DyA_3	−4.42	>4.2	0.01		
	1.42			>2	0.1⑥		

续表

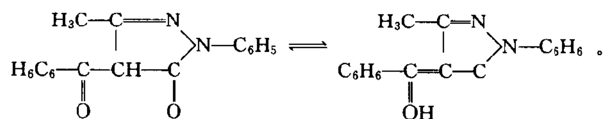
金属	萃取50%时的 pH 值	组　成	lg$K$	最大量萃取时 pH 值	PMBP-苯溶液浓度 c/mol·L^{-1}	协萃剂浓度 c/mol·L^{-1}	备　注
1	2	3	4	5	6	7	8
Eu^{3+}				≈2	0.05④		
				0.1mol·$L^{-1}HNO_3$	0.05⑤	0.25TBP(或0.0025(TOPO))	萃取完全
	1.62			>2.3	0.1⑤		
	3.07		−5.33	>3.5，I = 0.1mol·kg^{-1}	0.05③		E>90%
Fe^{3+}				2～8	0.03③		
				7mol·$L^{-1}HNO_3$	0.1		在低浓度 HCl 中生成 FeA_3，在高浓度 HCl 中生成 $H_2A+FeCl_4^-$
				(1～9)molL·$^{-1}H_2SO_4$	0.1		可与 Pu 分离
Ga^{3+}				3.5～5.0	0.03②		可与 In、Tl 分离
Gd^{3+}	3.54	GdA_3	−4.77	>4.3	0.01		
	1.58			>2.3	0.1①		
	2.70			3.4	0.1③		
Hf^{4+}	≈3.27	HfA_4	11.01	HCl	1		也可在 2mol·L^{-1} $HClO_4$、2mol·L^{-1} HNO_3，1mol·L^{-1} H_2SO_4 中萃取
Ho^{3+}	3.53	HoA_4		>4.2	0.01		
	1.38			>2.1	0.1⑥		
La^{3+}	4.40	LaA_3	−7.19	>5.1	0.01		
	2.28			>3	0.1⑥		
	2.45		−7.4	2～4	0.1③		
Lu^{3+}	1.28			>2	0.1⑥		
Mg^{2+}				5.7～6.9	0.5%④		
Mn^{2+}	3.50			5.5～6.5	0.01②		微量萃取
	6.57			≈8	0.01		
MoO_4^{2-}				1.5～4	0.03②		微量萃取
Nb^{5+}				2mol·L^{-1} HNO_3	0.05②	HCl	加入 H_2O_2 则不被萃取
				(3～8)mol·L^{-1} HNO_3 或 HCL	0.1		
				(0.4～0.5)mol·L^{-1} KSCN 或(6～7)mol·L^{-1} HCl	0.01		小量 W、Mo、V、Ta、Zr 不干扰
Nd^{3+}	3.89	NdA_3	−5.67	>4.6	0.01		
	3.88	NdA_3	−5.63	≈7	0.01③		
	1.84			>2.5	0.1⑥		
Ni^{2+}				2.5	0.01③		微量萃取
	1.65		−1.31	5.9	0.01②		
Np^{4+}				(1～6)mol·L^{-1} HCl、HNO_3 或 H_2SO_4	0.05		可与 U、Am 分离
				0.5mol·$L^{-1}HNO_3$+1mol·L^{-1} H_3PO_4	0.1	0.25mol·L^{-1} TBP	从 Zr、Nb、Ru、Ce、Cm、Cs 中分离 Np
Pa^{5+}				(0.1～5)mol·L^{-1} HNO_3 或 HCl	0.1		
				4～9.5	0.03③		微量萃取
Pb				≈3	0.1②	1mol·L^{-1}TBP	可与 Ra、Th、Bi 分离
Pr^{3+}	3.94	PrA_3	−5.81	>4.6	0.01		
	1.95			2.7	0.1⑥		

续表

金属	萃取50%时的pH值	组　成	lg$K$	最大量萃取时pH值	PMBP-苯溶液浓度 c/mol·L^{-1}	协萃剂浓度 c/mol·L^{-1}	备　注
1	2	3	4	5	6	7	8
Pu^{4+}				(1～7)mol·L^{-1}HNO_3，(0.5～5)mol·L^{-1} H_2SO_4	0.1		水相中含0.5mol·L^{-1}乳酸
				3mol·L^{-1} HNO_3	0.05③		0.012mol·L^{-1}DTDA Am不萃取
Ra^{2+}				≈5	0.1②	1mol·L^{-1} TBP	
					0.03⑧	0.1mol·L^{-1} TOPO	废水中Ra富集
R.E.				5.5	0.01		磺基水杨酸络合Al、Ti，萃余水相pH不宜低于5.3
				5.5	0.5%		15%NH_4SCN+6%磺基水杨酸；从大量共存元素直接萃取稀土元素
				4.2	0.02(苯+异戊醇)		从大量PO_4^{3-}萃取稀土元素
Sc^{3+}	0.76			2～6	0.01		Th、U有干扰
Sm^{3+}	3.67	SmA_3	−5.00	>4.4	0.01		
	1.66			>2.4	0.1⑥		
Sr^{2+}	4.38			>5.1	0.1②	1mol·L^{-1}TBP	可从裂变产物中分离测定Sr
	5.78			7～9	0.01④		E=96%
Tb^{3+}	3.59	TbA_3		>4.3	0.01		
	1.48			>2.2	0.1⑥		
Th^{4+}	0.19	ThA_4	7.22	0.1mol·L^{-1} HCl	0.01		可与U、Zr、稀土分离
	−1.46			2mol·L^{-1} HNO_3	0.2		
				0.4mol·L^{-1} HCl	0.05③		
				(0.1～4)mol·L^{-1} HNO_3	0.1②	1mol·L^{-1}TBP	可与大量稀土、U、Zr分离
			7.20	0.1mol·L^{-1} HNO_3	0.05		萃取完全
			5.8	(0.25～1)mol·L^{-1} HCl	0.1		可与稀土分离完全
	0.02		3.63	<1，I=1.0mol·kg^{-1}	0.1③		可与U、Cf、Cm、Am、Ac分离
Ti^{4+}	1.21	$TiOA_2$	1.58	2.2	0.01		有机相可直接测定可与Fe、Al、Cu分离
				1.5～5.0	0.01③		水相含酒石酸
Tm^{3+}	1.32			>2.0	0.1⑥		
UO^{2+}	1.92	UO_2A_2	0.15	>2.9	0.01		
				0.1mol·L^{-1} HNO_3	0.1		
				3.1	0.01		EDTA-Zn络合从矿石浸出液中萃取U
U(Ⅵ)				3(酒石酸，双氧水存在)	0.05		可与Ti、Zr、Ta、Mo、Nb、W、Fe分离
	0.74		0.63	≥2，I=1.0mol·kg^{-1}	0.1③		可与Th、Cf、Cm、Am、Ac分离
				2.5	0.01		可与Zr、Th、稀土分离
V^{4+}				2.2～3.8	0.01		
				2～4	0.03③		微量萃取
Y^{3+}	3.50	YA_3	−4.40	>4.2	0.01		
	1.50			>2.2	0.1⑥		
				>1.2	0.1②	1mol·L^{-1}TBP	
Yb^{3+}	3.30	YbA_3	−3.89	>4.0	0.01		

续表

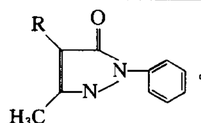
金属	萃取50%时的 pH 值	组　成	lg*K*	最大量萃取时 pH 值	PMBP-苯溶液浓度 c/mol·L^{-1}	协萃剂浓度 c/mol·L^{-1}	备　注
1	2	3	4	5	6	7	8
	1.30			>2.0	0.1⑥		
Zn^{2+}	3.43	ZnA_2	−1.63	>4.5	0.01④		
	4.00	ZnA_2	−5.80	5～7	0.05		
Zr^{4+}				(0.1～8)mol·L^{-1} HNO_3	0.05②		
				(0.1～7)mol·L^{-1} HCl			
				(5～7)mol·L^{-1} HCl	0.01		
				2mol·L^{-1} HNO_3	0.005		

① 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-5-OH 唑酮 。

② 在二甲苯中萃取。
③ 氯仿萃取。
④ 异戊醇萃取。
⑤ 环己烷萃取。
⑥ 乙酯丁酯萃取。
⑦ 甲基异丁基酮萃取。
⑧ 正辛醇。
⑨ 正己烷。

表 2-41　用 1-苯基-3-甲基-4-取代基-5-吡唑酮①萃取金属离子

取代基 R	可萃取离子	备　注
乙酰基	Ac^{3+}, Am^{3+}, Be^{2+}, Cf^{3+}, Cm^{3+}, Eu^{3+}, Hf^{3+}, La^{3+}, Mn^{2+}, Pb^{2+}, Th^{4+}, UO_2^{2+}, Zn^{2+}	在 2.0mol·$L^{-1}$$HClO_4$ 中的 $CHCl_3$ 或苯萃取 Hf^{4+}
氯乙酰基	Be^{2+}, La^{3+}, Pb^{2+}, Th^{4+}, UO_2^{2+}	
三氯乙酰基	Am^{3+}	以 $CHCl_3$ 作溶剂
三氟乙酰基	Am^{3+}, Be^{2+}, UO_2^{2+}	以 $CHCl_3$ 作溶剂萃取 Am^{3+}
丁酰基	Be^{2+}, Hf^{4+}, La^{3+}, Mn^{2+}, Pb^{2+}, Th^{4+}, UO_2^{2+}, Zn^{2+}	在 2.0mol·$L^{-1}$$HClO_4$ 中以 $CHCl_3$ 或苯萃取 Hf
己酰基	Be^{2+}, Hf^{4+}, La^{2+}, Mn^{2+}, Pb^{2+}, Th^{4+}, UO_2^{2+}, Zn^{2+}	在 2.0mol·$L^{-1}$$HClO_4$ 中以 $CHCl_3$ 或苯萃取 Hf
辛酰基	Hf^{4+}, Zn^{2+}	在 2.0mol·$L^{-1}$$HClO_4$ 中以 $CHCl_3$ 或苯萃取 Hf
乙氧羰基	Be^{2+}, Hf^{4+}, La^{2+}, Pb^{2+}, UO_2^{2+}, Zn^{2+}	在 2.0mol·$L^{-1}$$HClO_4$ 中以 $CHCl_3$ 或苯萃取 Hf
对溴苯甲酰基	Be^{2+}, La^{2+}, Pb^{2+}, Th^{4+}, UO_2^{2+}	
噻吩甲酰基	Ce^{3+}, Se^{3+}等	

① 1-苯基-3-甲基-4-取代基-5-吡唑酮 。

8. 肟类

表 2-42　用某些肟类化合物萃取金属离子[1]

萃取剂	萃取离子	萃取剂浓度 c/mol·L^{-1}	溶剂	水相 pH 值	萃取效率	备　注
二甲基乙二肟	Ni^{2+}	—	$CHCl_3$	7～12	可以萃取	可萃取 Ca^{2+}, Ni, Pb^{2+}等离子
	Pd^{2+}	—	$CHCl_3$	(0.2～0.3)mol·L^{-1} HCl 或 1mol·L^{-1} H_2SO_4	完全萃取	其中可与吡啶、二丁胺、苯胺等协同萃取 Cu

续表

萃取剂	萃取离子	萃取剂浓度 c/mol·L^{-1}	溶剂	水相 pH 值	萃取效率	备　注
甲基乙基乙二肟	Ni^{2+}	—	$CHCl_3$	0.1mol·L^{-1}$HClO_4$ 或 0.1mol·L^{-1} $NaClO_4$	可以萃取	可萃取 Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}等离子
二甲基丁二肟	Ni^{2+}	0.001mol·L^{-1} ~1%(w%)	$CHCl_3$	4~12	完全萃取	
α-苄二肟	Re(Ⅶ)	—	异戊醇	(5~9)mol·L^{-1} H_2SO_4	可以萃取	在 $SnCl_2$ 存在时
α-苯偶姻肟	Cu^{2+}	—	$CHCl_3$	11.3~12.3	可以萃取	
	Mo(Ⅵ)	0.15%	$CHCl_3$	1~2	完全萃取	
	V(Ⅴ)	0.1%	$CHCl_3$	2.2	完全萃取	
	W(Ⅵ)	0.15%	$CHCl_3$	1~2	完全萃取	
α-糠偶酰二肟	Ni^{2+}	—	$CHCl_3$	8.5~9.4	可以萃取	Co^{2+}, Cu^{2+}可用(1+40)稀氨溶液反萃
	Pd^{2+}	—	$CHCl_3$	1	完全萃取	
	Pd^{2+}	—	苯	2.4~2.9	完全萃取	
	Re(Ⅶ)	—	$CHCl_3$ 或异戊醇	(0.5~1.0)mol·L^{-1} HCl	完全萃取	存在 $SnCl_2$ 时
α-苯偶酰二肟	Ni^{2+}	—	$CHCl_3$	4~9	可以萃取	pH=9~14 完全萃取
	Pd^{2+}	—	$CHCl_3$	2	可以萃取	
1,2-环己二酮二肟	Pd^{2+}	—	$CHCl_3$	0.5~6.0	可以萃取	可萃取 Fe^{3+}, Ni^{2+}, Pd^{2+}等离子
1,2-环庚二酮二肟	Ni^{2+}	—	$CHCl_3$	3.8~11.7	可以萃取	
水杨醛肟	Cu^{2+}	0.01mol·L^{-1}	MIBK	3~9.5	完全萃取	
	Co^{2+}	0.01mol·L^{-1}	MIBK	7.5~8	97%	
	Mg^{2+}	0.01mol·L^{-1}	MIBK	>11	90%	
	Mn^{2+}	0.01mol·L^{-1}	MIBK	10.5	>70%	
	Ni^{2+}	0.01mol·L^{-1}	MIBK	6.5~9	完全萃取	
	Pb^{2+}	0.01mol·L^{-1}	MIBK	7.5~9	完全萃取	
	Pd^{2+}	0.01mol·L^{-1}	MIBK	3~6	可以萃取	
N,N'-次乙基-二(4-甲氧基-1,2-苯醌-1-肟)-2-亚胺	Co^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Pd^{2+}		$CHCl_3$、苯	1~7	完全萃取	
4-甲基环己酮二肟	Ni^{2+}		甲苯	5.0~5.5	可以萃取	
	Pd^{2+}		$CHCl_3$	0.7~5.0	可以萃取	
N-3-二苯基丙烯氰肟酸	Te^{3+}		$CHCl_3$	1	可以萃取	
	UO_2^{2+}		乙酸乙酯	5.5~8.5	可以萃取	
	V(Ⅴ)		$CHCl_3$	(2.7~7.5)mol·L^{-1} HCl	完全萃取	

二、利用高分子胺的萃取体系

表 2-43　烷基胺萃取剂的物理性质

烷基胺	相对分子质量	沸点/℃	冰点/℃	密度 ρ/g·ml^{-1} (20℃)	烷基胺	相对分子质量	沸点/℃	冰点/℃	密度 ρ/g·ml^{-1} (20℃)
正己胺	101.2	132.7	—	0.762	二正癸胺	297.5	359	34	0.813
正庚胺	115.2	156.9	—	0.775	二正十二烷胺	353.6	403	51	0.819
正辛胺	129.2	179.6	—	0.783	甲基正辛胺	143.3	186	—	0.776
正壬胺	143.3	202.2	—	0.788	三正辛胺	353.6	357	—	0.812
正癸胺	157.3	220.5	—	0.794	三正癸胺	437.8	406	—	0.819
正十二烷胺	185.3	259.2	28.3	0.801	三正十二烷胺	521.9	448	15.7	0.825
二正己胺	185.3	239.8	—	0.789	三正四癸胺	606.1	484	33	0.829
二正庚胺	213.4	272.0	—	0.797	二甲基正辛胺	157.3	194	—	0.766
二正辛胺	241.4	302	—	0.804	二甲基正癸胺	185.3	235	—	0.778
二正壬胺	269.5	334	25	0.809	二甲基正十二烷胺	213.4	271	—	0.788

表 2-44 正脂肪族胺在某些有机溶剂中的溶解度(ρ/g·L^{-1},20℃)

胺	苯	环己烷	CCl_4	$CHCl_3$	己烷	胺	苯	环己烷	CCl_4	$CHCl_3$	己烷
$C_{10}H_{21}NH_2$	∞	∞	∞	∞	∞	$(C_8H_{17})_2NH$	6240	5060	5659	6478	2572
$C_{12}H_{25}NH_2$	2434	1790	2359	4691	1292	$(C_{12}H_{25})_2NH$	128	96.5	239	557	369
$C_{14}H_{29}NH_2$	730	529	892	1638	335	$(C_{14}H_{29})_2NH$	37.8	24.1	100	234	—
$C_{16}H_{33}NH_2$	270	207	338	834	121	$(C_{18}H_{37})_2NH$	1.76	<0.8	19.1	41.7	—
$C_{18}H_{37}NH_2$	130	103	123	475	35.6	$(C_{18}H_{37})_3N$①	36.9	145	207	201	35.6

① 低级叔胺与这些溶剂完全混溶(20℃)。

表 2-45 正烷基胺盐酸盐在各种溶剂中的溶解度(25℃)

烷基胺的盐酸盐	溶剂	溶解度 s/g·L^{-1}	烷基胺的盐酸盐	溶剂	溶解度 s/g·L^{-1}
辛胺盐	苯	4.83	二辛胺盐	正庚烷	<0.014
癸胺盐	苯	1.14	二癸胺盐	苯	0.79
十二烷胺盐	苯	0.176		四氯化碳	12.1
	氯仿①	60.3		正庚烷	<0.014
	正丁醇①	64.6	二正十二烷胺盐	苯	0.70
二己胺盐	苯	3.00		四氯化碳	0.16
	四氯化碳	13.7		正庚烷	<0.014
	正庚烷	<0.007	甲基十二烷胺盐	苯②	1.4
二庚胺盐	苯	3.43	三庚胺盐	正庚烷	2.05
	四氯化碳	29	三辛胺盐	正庚烷	1.57
	正庚烷	<0.014	三癸胺盐	正庚烷	1.64
二辛胺盐	苯	6.77	三正十二烷胺盐	正庚烷	1.09
	四氯化碳	39	二甲基十二烷胺盐	苯③	2.60

① 28℃。
② 28.4℃。
③ 27℃。

表 2-46 三月桂胺盐在各种稀释剂中的离解常数(25℃)

胺盐	溶剂	β_2	β_3	β_4	胺盐	溶剂	β_2	β_3	β_4
硝酸盐	苯		2.48		溴化物	环己烷	2.91		7.95
	四氯化碳	1.34	3.43	5.64		邻二甲苯	1.49	3.13	
	苯	1.82	2.60			苯(湿的)	1.6		
	苯(湿的)	2.09			碘化物	苯	1.9		
	邻二甲苯(湿的)	1.59	2.48		硫氰酸盐	苯(湿的)	1.9		
	间二甲苯(湿的)	1.82	3.40		高氯酸盐	苯	2.38		
	正辛烷(湿的)			9.31		环己烷	3.25		
氯化物	苯	1.72				苯(湿的)	2.26		
	苯(湿的)	1.3				十二烷(湿的)	6.56		
	邻二甲苯(湿的)	1.17	2.89			苯	2.27		
溴化物	苯	1.34	2.53	(2.76)	酸式硫酸盐	苯	3.46		

表 2-47 胺的硝酸盐的平衡常数 K_{11}①

胺	稀释剂	水相中的硝酸浓度 c/mol·L^{-1}	有机相中的胺浓度 c/mol·L^{-1}	K_{11}/10^{-5}L^2·mol^{-2}
三正辛胺	四氯化碳	0.13~0.20	0.225	10
	硝基苯(40℃)	0.01~2.0	0.02~0.1	500
	氯仿(40℃)	0.01~2.0	0.02~0.1	62
	苯(40℃)	0.01~2.0	0.02~0.1	1.1
	苯(30℃)	0.01~2.0	0.02~0.1	2.7
	苯(25℃)	0.01~2.0	0.02~0.1	3.8
	二甲苯(25℃)	0.004~0.04	0.05	1.4
三异辛胺	二甲苯(25℃)	0.11~0.43	0.425	1.4
	甲苯	0.002~0.05	0.05~0.2	41
三正壬胺	二甲苯(25℃)	0.01~0.20	0.21	1.5

续表

胺	稀释剂	水相中的硝酸浓度 c/mol·L^{-1}	有机相中的胺浓度 c/mol·L^{-1}	$K_{11}/10^{-5}L^2\cdot mol^{-2}$
三正十二烷胺	间二甲苯(25℃)		0.002～0.1	0.17
	邻二甲苯(25℃)		0.002～0.3	0.35
	二甲苯(30℃)		0.05～0.3	12
	氯代苯(30℃)		0.05～0.3	27
	正辛烷(25℃)		0.002～0.3	0.002
	正十二烷(30℃)		0.05～0.3	2.5
Amberlite LA-1	苯		>0.05	5.4
Amberlite LA-1	四氯化碳		>0.05	3.8

① $K_{11}=\frac{[R\cdot HNO_3]_{有}}{[R]_{有}[H^+]_{水}[NO_3^-]_{水}}$(R 为伯、仲或叔胺)。

表 2-48 胺的盐酸盐的平衡常数 $K_{11}^{①}$

胺	稀释剂	水相中的盐酸浓度 c/mol·L^{-1}	有机相中的胺浓度 c/mol·L^{-1}	$K_{11}/10^{-5}L^2\cdot mol^{-2}$
二正己胺	四氯化碳	—	0.001～0.02	7.9
二正庚胺	四氯化碳	—	0.001～0.02	8.7
二正辛胺	四氯化碳	—	0.001～0.02	15.8
二正癸胺	四氯化碳	—	0.001～0.02	17.2
二正十二烷胺	四氯化碳	—	0.001～0.02	9.1
	四氯化碳	0.13～0.2	0.225	0.35
	四氯化碳	—	0.02～0.08	0.10
	苯	—	0.002～0.02	0.13
	苯	0.08～0.21	0.227	0.55
	甲苯	≈0.05	0.1	0.07
	环己烷	≈0.05	0.1	0.0011
	硝基苯	—	—	56
	硝基苯	≈0.05	0.1	400
	2-硝基丙烷	≈0.05	0.1	280
三异辛胺	甲苯	0.008～0.04	0.2	0.81
三正十二(烷)胺	苯(23℃)	—	0.015	0.45
	苯(25℃)	—	0.0085	0.13
	苯(37℃)	—	0.0085	0.089
	苯(64℃)	—	0.0085	0.066
	邻二甲苯(25℃)	—	0.016～0.31	0.056
	甲苯	0.004～0.21	0.01～0.4	0.16
Primene JM-T②	苯	—	0.015	74
Amberlite LA-2③	苯	—	0.015	5.7

① $K_{11}=[R\cdot HNO_3]_{有}/[R]_{有}\cdot[H^+]_{水}\cdot[NO_3^+]_{水}$。
② Primene JM-T 为三烷基甲胺。
③ Amberlite LA-2 为 *N*-月桂(三烷基甲基)胺。

表 2-49 胺的氢溴酸盐和氢碘酸盐的平衡常数 $K_{11}^{①}$

胺盐	稀释剂	水相中的氢卤酸浓度 c/mol·L^{-1}	有机相中的胺浓度 c/mol·L^{-1}	$K_{11}/10^{-5}L^2\cdot mol^{-2}$
三正辛胺氢溴酸盐	四氯化碳	0.10～0.17	0.225	7.3
	苯	0.08～0.2	0.227	5.4
	甲苯	≈0.05	0.1	1.2
	环己烷	≈0.05	0.1	0.013
	硝基苯	≈0.05	0.1	5000
	2-硝基丙烷	≈0.05	0.1	800
三正十二胺氢溴酸盐	苯(23℃)	—	0.015	1.1
	苯(25℃)	—	0.0085	0.6
	苯(37℃)	—	0.0085	0.31
	苯(64℃)	—	0.0085	0.067
	二甲苯	—	—	0.16

续表

胺　　盐	稀　　释　　剂	水相中的氢卤酸浓度 c/mol·L^{-1}	有机相中的胺浓度 c/mol·L^{-1}	K_{11}/10^{-5}L^2·mol^{-2}
氢溴酸盐(Primene JMT)	苯	—	0.015	200
氢溴酸盐(Amberlite LA-2)	苯	—	0.015	16
三正辛胺氢碘酸盐	甲苯	≈0.05	0.1	90
	环己苯	≈0.05	0.1	0.9
	硝基苯	≈0.05	0.1	220000
	2-硝基丙烷	≈0.05	0.1	80000
三正十二胺氢碘酸盐	苯(23℃)	—	0.015	13
	苯(25℃)	—	0.0085	28
	苯(37℃)	—	0.0085	13
氢碘酸盐(JMT)	苯	—	0.015	470
氢碘酸盐(Amberlite LA-2)	苯	—	0.015	84

① 注释见表 2-45。

表 2-50　胺的酸性硫酸盐的平衡常数 K_{21}①和 K_{11}②

胺	稀　释　剂	水相中的硫酸浓度 c/mol·L^{-1}	有机相中的胺浓度 c/mol·L^{-1}	K_{21}/10^{-7}L^4·mol^{-4}	K_{11}/10^{-5}L^2·mol^{-2}
二癸胺	苯	—	—	40.000	—
	四氯化碳	—	—	3000	—
甲基二辛胺	四氯化碳	—	—	0.3	—
	苯	—	0.005～0.49	20	—
	苯	0.2～0.8	0.12	—	0.26
甲基二癸胺	苯	—	—	40.000	—
	四氯化碳	—	—	3000	—
三正己胺	苯	—	—	0.5	—
三正辛胺	苯	0.001～0.1	0.05～0.25	19	—
	苯	—	0.005～0.49	30	—
	苯	—	<0.02	19	—
	四氯化碳	—	—	0.5	—
	苯	0.001～0.1	0.05～0.25	—	1500
	苯	0.05～0.1	0.05～0.1	—	30
	苯	—	0.09	—	15
三正癸胺	四氯化碳	—	—	—	1
	苯	—	—	—	0.02
	煤油	—	—	—	0.02

① $K_{21}=\dfrac{[R_2H_2SO_4]_{有}}{[R]_{有}^2[H^+]_{水}^2[SO_4^{2-}]_{水}}$。

② $K_{11}=\dfrac{[RH_2SO_4]_{有}}{[R]_{有}[H^+]_{水}[HSO_4^-]_{水}}$。

表 2-51　可被胺类萃取并可在有机相显色的元素

元　素	萃　取　剂	显色试剂	萃　取　条　件	灵敏度/mol·L^{-1}
Fe^{3+}	N-235+二甲苯	NH_4SCN	0.2mol·L^{-1} HNO_3	1.79×10^{-6}
Co^{2+}	N-235+二甲苯	NH_4SCN	0.2mol·L^{-1} HNO_3	1.70×10^{-4}
Co^{2+}	N-235+二甲苯	亚硝基—R 盐	pH 5	8.5×10^{-6}
Co^{2+}	硫氰酸三辛基甲胺+苯		pH 8	
Cu^{2+}	N-235+二甲苯	NH_4SCN	0.2mol·L^{-1} HNO_3	7.87×10^{-5}
Zn^{2+}	TIOA+MIBK	锌试剂	2mol·L^{-1} HCl	
Cd^{2+}	TBA+二氯乙烷	双硫腙	0.4mol·L^{-1} HBr	8.90×10^{-5}
Bi^{3+}	N-235 二甲苯	KI	0.2mol·L^{-1} HNO_3	4.79×10^{-5}
Cr^{3+}	三丁胺+$CHCl_3$		1mol·L^{-1} HCl	1.92×10^{-6}
Ga^{3+}	Aliquat 336+$CHCl_3$	二甲酚橙	pH=0～3	
In^{3+}	Primene JM+CCl_4	二甲酚橙	0.1mol·L^{-1} H_2SO_4	$\varepsilon=3.3\times10^4$L·cm^{-1}·mol^{-1}
Ti^{4+}	TIOA+二甲苯	抗坏血酸		5×10^{-4}
Zr^{4+}	TOA	二甲酚橙	11mol·L^{-1} HCl	

续表

元 素	萃 取 剂	显色试剂	萃 取 条 件	灵敏度/$mol \cdot L^{-1}$
Zr^{4+}	TOA+甲苯	茜素红-S	pH 4.1	$0.05\times10^{-5}mol \cdot L^{-1}$
Nb^{5+}	TBA+$CHCl_3$	邻苯二酚紫	pH 4.5	0.005%
MoO_4^{2-}	TOA+$CHCl_3$	巯基乙酸		
VO_3^-	TBA+$CHCl_3$	邻苯二酚	pH=4.2～4.8	
Au^{3+}	TOA+$CHCl_3$		H_2SO_4	
Au^{3+}	TOA+$CHCl_3$	二苯卡巴肼	H_2SO_4	
Pt^{4+}	TOA+C_6H_6	$SnCl_2$	HCl	
Rh^{4+}	TOA+C_6H_6	$SnCl_2$	(7～11.6)$mol \cdot L^{-1}$ HCl	
Pd^{2+}	TOA+C_6H_6	$SnCl_2$	≈1.5$mol \cdot L^{-1}$ HCl	4.6×10^{-5}

表 2-52 用高分子胺萃取的元素和离子①

被萃取离子	水 相	有 机 相	备 注
Ag^+	1$mol \cdot L^{-1}$ LiCl+HCl	甲基二辛胺(10%)+三氯乙烯	
	$S_2O_3^{-2}$	$(C_4H_9)_3NH \cdot NO_3$+三氯甲烷	
	HCl	Amberlite LA-1 二甲苯	
Am^{3+}	12$mol \cdot L^{-1}$LiCl+0.1$mol \cdot L^{-1}$ HCl	三异辛胺(20%)+二甲苯	
	0.1$mol \cdot L^{-1}$ HCl+11.7$mol \cdot L^{-1}$ LiCl	三辛胺(20%)+二甲苯	
	10.5$mol \cdot L^{-1}$LiCl+0.002$mol \cdot L^{-1}$ HCl	三辛胺(20%)+二甲苯	E=98%可与 Pm 分离
	10.85$mol \cdot L^{-1}$ LiCl+0.01$mol \cdot L^{-1}NO_3^-$	3%Alamine 336+二甲苯	E=90%，可与 Fe,Co,Mn 等分离
As^{3+}	(8～11)$mol \cdot L^{-1}$ HCl	Amberlite LA-1(10%)+二甲苯	
	5$mol \cdot L^{-1}$ NH_4SO_4	Aliquat 336-S+二甲苯	
Be^{2+}	(0.5～2)$mol \cdot L^{-1}$ HCl	0.1$mol \cdot L^{-1}$辛胺+$CHCl_3$	
	0.1$mol \cdot L^{-1}$ $H_2C_2O_4$(pH=3～4)	三异辛胺(0.1$mol \cdot L^{-1}$)+$CHCl_3$	
Bi^{3+}	HNO_3(0.5$mol \cdot L^{-1}$)-KI(0.3$mol \cdot L^{-1}$)	N-235(5%)+二甲苯	
	(0.5～2)$mol \cdot L^{-1}$ HCl	辛胺(0.1$mol \cdot L^{-1}$)+$CHCl_3$	
	0.5$mol \cdot L^{-1}$ HBr,HNO_3	Amberlite LA-1 或三辛胺+二甲苯	与 In^{3+},Pb^{2+},Sn^{4+},Zn^{2+}分离
Br^{3+}	13.1$mol \cdot L^{-1}$ LiCl+0.1$mol \cdot L^{-1}$ HCl	30%Alamine 336+二甲苯	完全萃取，可与 Ce 分离
Ca^{2+}	pH=12.2～12.9	8-羟基喹啉+季铵盐+异丁基甲酮	
Cd^{2+}	(5～6)$mol \cdot L^{-1}$ HCl	三苄胺(0.1$mol \cdot L^{-1}$)+苯	
	(2～6)$mol \cdot L^{-1}$ HCl	Amberlite LA-1+二甲苯	
	HBr(2.16)	Amberlite LA-1+二甲苯	
	0.1$mol \cdot L^{-1}$ KI pH3	Amberlite LA-1+二甲苯	从 Zn 合金分离
	(0.1～0.5)$mol \cdot L^{-1}$ HBr	N-十二烷基(三烷基甲基)胺+二甲苯	与许多金属离子分离
	1$mol \cdot L^{-1}$ HCl	三辛胺	2$mol \cdot L^{-1}$ H_2SO_4反萃取后，双硫腙法比色
	0.4$mol \cdot L^{-1}$ HBr	三苄胺(2%)+二氯乙烷	从 Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cr, Mn,Al,Mg 分离
	(0.5～6)$mol \cdot L^{-1}$ HCl	Amberlite LA-1+二甲苯	用 2$mol \cdot L^{-1}$ HNO_3 反萃取(从钍化合物分出)
Ce^{4+}	1$mol \cdot L^{-1}$ SO_4^{2-} pH1	三烷基甲胺+烃	
Cm^{3+}	0.1$mol \cdot L^{-1}$ HCl-11.7$mol \cdot L^{-1}$ LiCl	20%三辛胺+二甲苯	E>97%可与稀土元素分离
Co^{2+}	(6～10)$mol \cdot L^{-1}$ HCl	甲基二辛胺(8%)+三氯乙烯	
	>6$mol \cdot L^{-1}$ HCl	三异辛胺(0.1$mol \cdot L^{-1}$)+煤油	
	8$mol \cdot L^{-1}$ HCl	二(十二烯基)正丁胺+二甲苯	Ni^{2+}不被萃取，水相中的Ni^{2+}用 PAN 显色
Co^{2+}	NH_4SCN	Amberlite LA-1+CCl_4或三辛胺	
	KSCN+无机酸	三辛胺(20%)+CCl_4	

续表

被萃取离子	水　　相	有　机　相	备　　注
Co^{2+}	0.15mol·L^{-1}柠檬酸盐,pH6.2	三丁胺(0.5mol·L^{-1})戊醇	$E>90\%$
	先与亚硝基-R 盐反应	N-235(5%)+二甲苯	有机相显色(540nm,在稀土氧化物及矿石中)
	8mol·L^{-1} HCl	N-235+磺化煤油(加10%TBP)	与 Cu^{2+},Fe^{3+}一起萃取,与 Ni^{2+}分离
	NH_4SCN(0.317mol·L^{-1})-HNO_3(0.5mol·L^{-1})	N-235(5%)+二甲苯	有机相显色(625nm,在稀土氧化物中)
	9mol·L^{-1} HCl	Amberlite LA-2+二甲苯	
	pH8	硫氰酸三辛甲基胺+苯	有机相显色(625nm)
	8mol·L^{-1} HCl	N-235+磺化煤油	在钴渣中
CrO_4^{2-}	弱碱性	甲基二辛胺(5%)+$CHCl_3$	
	在 6mol·L^{-1} HCl 中的 $H_2Cr_2O_7$ 溶液	三苄胺(5%)+$CHCl_3$ 或三异辛胺(5%)+二甲苯	
	(1~6)mol·L^{-1} HCl	Amberlite LA-1+二甲苯	与 Cr^{3+},VO_3^-,Ti^{4+}分离
	0.1mol·L^{-1} H_2SO_4	三苄胺(0.1mol·L^{-1})+氯乙烯	
	H_2O_2,0.05mol·L^{-1} HCl(或 H_2SO_4)	0.01mol·L^{-1}三辛胺+苯,或 Aliquat 336-S+$CHCl_3$	萃取过铬酸
Cu^{2+}	>6mol·L^{-1} HCl	甲基二辛胺(8%)+三氯乙烯	$E=80\%$
	6.5mol·L^{-1} HCl	三辛胺(0.1mol·L^{-1})+二甲苯	
Eu^{3+}	11.9mol·L^{-1} LiCl,0.1mol·L^{-1} HCl	三异辛胺(20%)+二氯甲烷	$E=91\%$
Fe^{3+}	(6~8)mol·L^{-1} HCl	甲基二正辛胺(10%)+三氯乙烯,或三异辛胺(10%)+二甲苯	$E=90\%$
	0.3mol·L^{-1} HCl	0.6 氯化苄基甲基十八烷基铵+异戊醇-二甲苯(1:1)	与 Cu^{2+},Ni^{2+},Co^{2+}分离
	5mol·L^{-1} HCl	三苄胺(0.2mol·L^{-1})+$CHCl_3$	
	(7~8)mol·L^{-1} HBr	Amberlite LA-1 或 Amberlite LA-2+二甲苯	
	2mol·L^{-1} HCl	三辛胺+CCl_4	与 Co^{2+}分离
	NH_4SCN(0.3mol·L^{-1})-HNO_3(0.5mol·L^{-1})	N-235(5%)+二甲苯	有机相显色(490nm),在稀土氧化物中)
	(2~8)mol·L^{-1} HCl	0.5mol·L^{-1}三辛胺+苯	完全萃取
	(2~7)mol·L^{-1} HCl	5%N_{235}+二甲苯	$E>90\%$(可与 Ni,Co,Pb 分离)
	(1~10)mol·L^{-1} HCl	30% Alamine 336+二乙基苯	完全萃取,可与 Am,Co,Cr,Cu,Eu,Mn,Ni,Ti,Zr 分离
Ga^{3+}	7mol·L^{-1} HCl	癸胺+$CHCl_3$	
	KI(0.5mol·L^{-1})-H_2SO_4(0.1mol·L^{-1})	Amberlite LA-1(10%)二甲苯	与 In 分离
	(3~10)mol·L^{-1} HCl	Adogen 364(10%)	与 In 分离
Ge^{4+}	(8~11)mol·L^{-1} HCl	Amberlite LA-1(10%)+二甲苯	
	7mol·L^{-1} HCl	Amberlite LA-2+二甲苯	
Hf^{4+}	(11~12)mol·L^{-1} HCl	甲基二正辛胺(5%)+二甲苯;三异辛胺(5%)+二甲苯	
	8mol·L^{-1} HCl	三辛胺(0.2mol·L^{-1})+环已烷	
	(0.1~1)mol·L^{-1} H_2SO_4	甲基二辛胺(5%)+二甲苯;三辛胺或三异辛胺(0.1mol·L^{-1})+煤油(97%)和癸醇(3%)混合液	$E>90\%$
Hg^{2+}	(1~8)mol·L^{-1} HCl	Amberlite LA-1(10%)+二甲苯甲基二正辛胺+$CHCl_3$	先使成硫酸,硒酸或草酸络阴离子而被萃取
In^{3+}	(6~7)mol·L^{-1} HCl	Amberlite LA-1(10%)+二甲苯	
Ir^{4+}	0.1mol·L^{-1} HCl	三异辛胺+稀释剂	
	0.5mol·L^{-1} KI-0.1mol·L^{-1} H_2SO_4	Amberlite LA-1(10%)+二甲苯	与 Ga 分离
La 系(Ⅲ)	0.001mol·L^{-1} HCl-12mol·L^{-1} LiCl	20%三异辛胺+二甲苯(或 CH_2Cl_2)	部分萃取 $E=52\%$(Ce),$E=34\%$(Pm),$E=36\%$(Eu)
Mn^{2+}	8mol·L^{-1} HCl	三辛胺(0.1mol·L^{-1})+二甲苯	
MoO_4^{2-}	1mol·L^{-1} SO_4^{2-},pH=1~2	甲基二癸胺(0.1mol·L^{-1})芳族烃	

续表

被萃取离子	水相	有机相	备注
MoO_4^{2-}	pH=2~3,硫酸盐	三辛胺+煤油	与WO_4^{2-}分离
Nb^{5+}	≥8mol·L^{-1} HCl	甲基二正辛胺(5%)+二甲苯;三异辛胺(5%)+二甲苯	与Ta分离
	11mol·L^{-1} HCl	三苄胺(8%)+$CHCl_3$或二氯甲烷	
	约2mol·L^{-1} H_3PO_4	甲基二辛胺(5%)+三氯乙烯	
	(4~4.8)mol·L^{-1} H_2SO_4	三苄胺(8%)+二氯甲烷	
	pH4.5或(1.5~3)mol·L^{-1} HCl(含过量邻苯二酚紫)	三苄胺+$CHCl_3$	矿石中
	1.5mol·L^{-1} H_2SO_4	甲基二辛胺(5%)+三氯乙烯	
	pH=1~4(酒石酸或草酸存在)	三辛胺+煤油	$E=98\%$,Fe^{3+},Mn^{2+},VO_3^-,Ti^{4+}等分离
	HF-HNO_3	三异辛胺	与Ta分离
	9mol·L^{-1} HCl	三辛胺(5%)+二甲苯	$E=99.2\%$
Np^{4+}	(4~6)mol·L^{-1} HNO_3	三辛胺(10%)+二甲苯	
	约8mol·L^{-1} HCl	三辛胺(10%)+二甲苯	
	(1~10)mol·L^{-1} HNO_3(过量氨基磺酸亚铁存在)	三辛胺(10%)+二甲苯	完全萃取,可与Am,Cm,Pu,U,Th分离Np^{4+}
	2mol·L^{-1} HNO_3(或稀硝酸+硝酸盐)	三异辛胺(0.3mol·L^{-1})+二甲苯	
	浓HCl-30% H_2O_2	三异辛胺(5%)+二甲苯	完全萃取,与Th,Am分离
	H_2SO_4	三烷基甲胺+二甲苯	
Np(Ⅵ)	(5~7)mol·L^{-1} HNO_3	三辛胺(10%)+二甲苯	
	约6.3mol·L^{-1} HCl	三辛胺(10%)+二甲苯	
	2.8mol·L^{-1} HNO_3(有$NaBrO_3$)	三异辛胺(0.3mol·L^{-1}+二甲苯	$E=83\%$
P	HCl	Aliquat 336-S+二甲苯	与周期表中Ⅳa和Ⅴa族元素分离
Pa^{5+}	>6mol·L^{-1} HCl	甲基二正辛胺(5%)+二甲苯或$CHCl_3$	
	1.8mol·L^{-1} H_3PO_4	甲基二正辛胺(5%)+三氯乙烯	
	0.5mol·L^{-1} H_2SO_4	甲基二正辛胺(5%)+三氯乙烯	
	(4~6)mol·L^{-1} HCl	三异辛胺(5%)+二甲苯	$E>95\%$,可与Np分离
Pb^{2+}	1.8mol·L^{-1} HCl	Aliquat 336-S+苯	与Ra分离
	1.5mol·L^{-1} HCl	Amberlite LA-1+二甲苯	
	1.5mol·L^{-1} HBr	*N*-235(50%)+二甲苯	用$HClO_4$反萃取后,在pH=5~6用双硫腙比色(金属镍中)
	0.5mol·L^{-1} HBr	*N*-235(5%)+二甲苯	用NH_4SCN-HNO_3反萃Pb^{2+}双硫腙比色(金属铜中)
	KI(0.3mol·L^{-1})-HNO_3(0.5mol·L^{-1})	*N*-235(5%)+二甲苯	$Na_2S_2O_3$,NH_4SCN反萃后,双硫腙比色。(金属钴中)
	2mol·L^{-1} HCl	Alamine 336(15%)+二甲苯	$E>95\%$
Pd^{2+}	11.5mol·L^{-1} HCl $SnCl_2$	三辛胺+苯	
	0.1mol·L^{-1} HCl	三异辛胺+稀释剂	
Po^{4+}	6mol·L^{-1} HCl	三苄胺(5%)+$CHCl_3$;甲基二正辛胺(5%)+二甲苯	
Pt^{4+}	2mol·L^{-1} HCl	0.05mol·L^{-1}三辛胺盐酸盐+甲苯	与Rh^{3+}分离
	(0.1~0.5)mol·L^{-1} HCl	三辛胺(0.05mol·L^{-1})+甲苯	
	0.1mol·L^{-1} HCl	三异丁胺+稀释剂	与Cu^{2+},Fe^{3+},Ni^{2+},Rh^{3+}分离
	1mol·L^{-1} HCl(或1mol·L^{-1} HBr)	三正十二胺+二甲苯	
	1mol·L^{-1} HNO_3 偶氮胂Ⅲ	TBA+丁醇	与Ag^+,Cu^{2+},Al^{3+},Ca^{2+},Pb^{2+}分离
	0.1mol·L^{-1} HCl($SnCl_2$)	三辛胺(0.2mol·L^{-1})+苯	完全萃取
Pt^{4+},Pd^{2+},Ru^{3+}	$NaNO_2$,pH7	三辛胺(0.12mol·L^{-1})+甲苯	与Rh^{3+},Ir^{3+}分离
Pu^{4+}	(4~6)mol·L^{-1} HNO_3	三辛胺(10%)+二甲苯	
	≥6mol·L^{-1} HCl	三辛胺(10%)+二甲苯	
	(2~10)mol·L^{-1} HNO_3	三正十二胺(10%)+二甲苯	

续表

被萃取离子	水相	有机相	备注
Pu^{4+}	3mol·L^{-1} HNO_3	$N(C_4H_9)_4NO_3$(0.01mol·L^{-1})+苯或甲苯(50%)	
	1mol·L^{-1} HNO_3	10% Alamine 336-S+二丁基溶纤剂	
	(7～10)mol·L^{-1} HNO_3	三辛胺(1%)+二甲苯	完全萃取
	4mol·L^{-1} HNO_3	三异辛胺(5%)+二甲苯	完全萃取，可从Am,Np,U中分离测定Pu
	6mol·L^{-1} HNO_3	三辛胺(20%)+二甲苯	与Ta^{5+},Ti^{4+},WO_4^{2-},Zr^{4+}分离
	H_2SO_4	Primene JM-T+二甲苯	
Pu^{6+}	(6～8)mol·L^{-1} HNO_3	三辛胺(10%)+二甲苯	
	(6～8)mol·L^{-1} HCl	三辛胺(10%)+二甲苯；三异辛胺(5%)+二甲苯；三苄胺(5%)+$CHCl_3$	
	4.8mol·L^{-1} HCl 0.01mol·L^{-1}	三异辛胺(5%)+二甲苯	完全萃取
	$K_2Cr_2O_7$ 1mol·L^{-1} HAc	三辛胺(20%)+二甲苯(3%丁基溶纤剂)	E=97%～98%，可由Am,Fe,Nb,Ru,Th,U,Zr,稀土中快速分离测定Pu
	(1～12)mol·L^{-1} $HAlO_3$	三辛胺(10%)+二甲苯	完全萃取
Re^{4+}	pH12	Aliquat 336-S+$CHCl_3$	
ReO_4^-	pH=8～14	Aliquat 336-S+MIBK	
Rh^{3+}	(7～11.6)mol·L^{-1}热HCl+$SnCl_2$	三辛胺(0.2mol·L^{-1})+苯	完全萃取与其他铂族元素分离
Ru^{4+}	0.2mol·L^{-1} HCl	三辛胺(5%)+二甲苯	E=82%
Ru(Ⅵ)	3.4mol·L^{-1} HCl	三辛胺(4%)+二甲苯	E=95%
Sb^{3+}	(1～4)mol·L^{-1} HCl	Amberlite LA-1(10%)+二甲苯	
Sb^{5+}	>6mol·L^{-1} HCl	Amberlite LA-1(10%)+二甲苯	
	(7～10)mol·L^{-1} HCl	三苄胺+$CHCl_3$	酒石酸钾的氯溶液反萃取Sb后测定(纯铬中2×10^{-4}%Sb)
SeO_3^{2-}	9mol·L^{-1} HCl	Amberlite LA-1(10%)+二甲苯	
Sn^{2+}	(7～8)mol·L^{-1} HCl	Amberlite LA-2+二甲苯	与Pb^{2+}分离
Sn^{4+}	(5～6)mol·L^{-1} HCl	Amberlite LA-1(10%)+二甲苯	
	0.5mol·L^{-1} HCl-0.5mol·L^{-1} HAc	三辛胺(5%)+苯	完全萃取，从Cd,Cu,Mg,Pb,Zn等元素中分离测定Sn
Ta^{5+}	>4.8mol·L^{-1} H_2SO_4	三苄胺(8%)+二氯乙烷	
	4mol·L^{-1} HNO_3-1mol·L^{-1} HF	三辛胺(20%)+二甲苯	与Ti(Ⅳ),VO_3^-等分离
	HF-HCl介质	Amberlite LA-2+苯	1mol·L^{-1} NH_4F-4mol·L^{-1} NH_4Cl反萃取(高合金钢中)
	HNO_3-HF	三异辛胺+CCl_4	与Nb分离
TcO_4^-	6mol·L^{-1} $Al(NO_3)_3$	三正十二烷基胺(0.3mol·L^{-1})+芳烃	
	1mol·L^{-1} HCl	三异辛胺+二氯甲烷	完全萃取，可与Mo分离
	任何pH	Aliquat 336-S+$CHCl_3$	
	0.5mol·L^{-1}HAc	N_{235}(10%)+溶剂油	完全萃取，可与Ce,Cs,Nb,Ru,Sb,Sr,Te,Y,Zr分离
TeO_4^{2-}	(4～6)mol·L^{-1} HCl	Amberlite LA－1或Amberlite LA-2+二甲苯	
Th^{4+}	0.5mol·L^{-1} SO_4^{-2},PH1	辛胺(0.1mol·L^{-1})+芳烃	
	12mol·L^{-1} LiCl+0.1mol·L^{-1} HCl	三异辛胺(20%)+二甲苯	
	约6mol·L^{-1} HNO_3	三辛胺或三异辛胺(0.4mol·L^{-1})+苯或甲苯	
	2.5mol·L^{-1} $Al(NO_3)_3$-1.5mol·L^{-1}氨水	三异辛胺(5%～10%)+二甲苯	
	pH0.05,12%SO_4^{-2}3%PO_4^{3-}	Primen JM-T(0.1mol·L^{-1})+(97%煤油+3%三癸醇)	
	酸不足量的$Al(NO_3)_3$溶液	三异辛胺(5%)+二甲苯	
	5mol·L^{-1} H_2SO_4	三异辛胺(5%)+二甲苯	
	6mol·L^{-1} HNO_3+6mol·L^{-1} HCl	三异辛胺(5%)+二甲苯	

续表

被萃取离子	水相	有机相	备注
Th^{4+}	5mol·L^{-1} H_3PO_3(含 HNO_3)	三异辛胺(5%)+二甲苯	
	0.05mol·L^{-1} H_2SO_4	N-环己基正十二胺(或 N-苄基正十二胺+苯)	与稀土元素分离
	0.1mol·L^{-1} H_2SO_4	N-环己基正十二胺,N-苄基正十二胺或 Amberlite LA-1+苯	与稀土元素分离
Ti^{4+}	1mol·L^{-1} SO_4^{2-},pH1.4~3	1-(3-乙基戊基)乙基辛胺+煤油	
	0.3mol·L^{-1}柠檬酸,pH4	三丁胺[(0.2~0.5)mol·L^{-1}]	
UO_2^{2+}	5mol·L^{-1} HCl	5%三辛胺+二甲苯	与 Al^{3+},Te^{3+},Ce^{3+},Cu^{2+},Th^{4+},VO_3^-,Zr^{4+},PO_4^{3-}分离
	约 6.5mol·L^{-1} HCl	三辛胺或三异辛胺(10%)+二甲苯	
	7mol·L^{-1} HCl	5%三异辛胺+二甲苯	
	8mol·L^{-1} HCl 或 10mol·L^{-1} NH_4NO_3	三辛胺+苯	
	(0.1~1)mol·L^{-1} H_3PO_4	三辛胺(0.1mol·L^{-1})+煤油	
	(0.5~2)mol·L^{-1} HAc	三异辛胺或三十二烷胺(10%)+二甲苯或甲基异丁酮;甲基二辛胺(5%)+二甲苯	
	(6~7)mol·L^{-1} HNO_3	三辛胺(10%)+二甲苯	$E<1\%$
	酸不足的 $Al(NO_3)_3$ 液	三辛胺(20%)+二甲苯	
	8mol·L^{-1} HNO_3 $Al(NO_3)_3$	$N(C_3H_7)_4NO_3$(0.1%)+甲基异丁酮	
	0.05mol·L^{-1} HNO_3	三辛胺+CCl_4	完全萃取,可与碱金属、碱土金属、Al、Cd、Co、Mg、Ni、Zr 分离
	10mol·L^{-1} NH_4NO_3	三辛胺+苯	
	5mol·L^{-1} HCl	三异辛胺(5%)+二甲苯	与碱金属,碱土金属,镧系元素,Th,Zr 等分离
	7mol·L^{-1} HCl	三异辛胺+二甲苯-正辛醇	与 Dy,Er,Gd,La,Sm 分离
	8mol·L^{-1} HCl	三苄胺(8%)$CHCl_3$	
	8mol·L^{-1} HCl	三辛胺	与 Dy,Eu,Gd,Sm,Y 分离
	3mol·L^{-1} HCl	Amberlite LA-1+煤油	与 Pa 分离
	(0.1~1)mol·L^{-1} H_2SO_4 (Na_2SO_4 存在)	苄基十二胺+$CHCl_3$(或苯)	
	(0.05~0.2)mol·L^{-1} H_2SO_4	3%TNOA-二甲苯	$E=99\%$与 Th 分离
	(0.5~1)mol·L^{-1} HAC	20%TIOA-二甲苯	>98%
		13%丁基溶纤剂	可从 Th,RE,镧系,Zr,Hf,Nb,Ta,Fe 中分离
VO_3^-	SO_4^{2-},pH2	甲基二癸胺(0.1mol·L^{-1})+芳烃	
	(6~7)mol·L^{-1} HCl	Amberlite LA-1(10%)+二甲苯	
Zn^{2+}	>2mol·L^{-1} HCl	甲基二正辛胺(8%)+三氯乙烯或二甲苯;三苄胺(5%)+$CHCl_3$;三异辛胺(5%)+甲基异丁酮	从碱金属,碱土金属,镧系,Zr,Hf,Nb,Ta,Mn,Co,Ni,Ca 等分离
	6mol·L^{-1} HCl,抗坏血酸	甲基二正辛胺+二甲苯	从镍合金分离
	1.5mol·L^{-1} HBr	N-235+二甲苯	用 $HClO_4$ 反萃取后,双硫腙比色,(pH=8~9,金属镍中)
	(1~1.5)mol·L^{-1} HCl	N-235(5%)+二甲苯	用 KI(0.3mol·L^{-1})-HNO_3(0.5mol·L^{-1})反萃后双硫腙法比色(金属铜中)
	(1~1.5)mol·L^{-1} HCl	N-235(5%)+二甲苯	二甲酚橙的 KNO_3 溶液反萃后,络合滴定(稀土氧化物中)
	1.2mol·L^{-1} HCl	5%三异辛胺+二甲苯	与大量 Ni 分离
	2mol·L^{-1} HCl	N-235+甲基异丁酮	从氧化镍中分出
	2mol·L^{-1} HCl	甲基二正辛胺+三氯乙烯	
	HBr	N-235+二甲苯	KI-HNO_3 反萃后,双硫腙法比色
	(2~8)mol·L^{-1} HCl	0.5mol·L^{-1} TNOA-苯	完全
	(1~8)mol·L^{-1} HCl	0.1mol·L^{-1} Alamine-336-苯	$E>95\%$ 可从工业废水中测定 Zn
	(0.1~4)mol·L^{-1} NH_4SCN		完全

续表

被萃取离子	水相	有机相	备注
Zr^{4+}	$(0.1\sim1.0)mol\cdot L^{-1}\ H_2SO_4$	甲基二正辛胺(5%)+二甲苯三辛胺或三异辛胺$(0.1mol\cdot L^{-1})$+煤油(97%)和三癸醇(3%)混合液	可与Cd、Ti分离 $E=99\%$,可与Hf分离
	$>8mol\cdot L^{-1}\ HCl$	三辛胺$(0.2mol\cdot L^{-1})$+环己酮(或二甲苯);三异辛胺(5%)+二甲苯	$E>95\%$,从Th中分离测定Zr
	$(11\sim12)mol\cdot L^{-1}\ HCl$	甲基二正辛胺(5%)+二甲苯	
	$11mol\cdot L^{-1}\ HCl$	三辛胺+苯	

① 本表符号:
Adogen 364——三烷基胺(60%辛基,33%癸基);
Alamine 336——三烷基胺,$N[CH_2(CH_2)_{6\sim10}CH_3]_3$;
Aliquat 336-S——氯化甲基三烷基胺;
Amberlite LA-1——*N*-十二烯(三烷基甲基)胺;
Amberlite LA-2——*N*-月桂(三烷基甲基)胺;
N-235——三烷基胺(主要为三辛胺);
Primene JM-T——三烷基甲胺(12~23个碳原子)。

三、形成离子缔合物的萃取体系

1. 氟化物的萃取

表 2-53 氟化物的萃取

被萃取离子	水相	有机相	E/%	被萃取离子	水相	有机相	E/%
Ag^+	$20mol\cdot L^{-1}\ HF$	乙醚	0.05	Sb^{5+}	$20mol\cdot L^{-1}\ HF$	乙醚	0.1
Al^{3+}	$20mol\cdot L^{-1}\ HF$	乙醚	0.2	Se^{4+}	$4.6mol\cdot L^{-1}\ HF$①	乙醚	3.1
As^{3+}	$20mol\cdot L^{-1}\ HF$	乙醚	37.7		$20mol\cdot L^{-1}\ HF$	乙醚	12.9
	$4.6mol\cdot L^{-1}\ HF$①	乙醚	62	Sn^{2+}	$4.6mol\cdot L^{-1}\ HF$①	乙醚	100
As^{5+}	$20mol\cdot L^{-1}\ HF$	乙醚	13.6		$20mol\cdot L^{-1}\ HF$	乙醚	4.9
Be^{2+}	$20mol\cdot L^{-1}\ HF$	乙醚	4.0	Sn^{4+}	$(1.2\sim4.6)mol\cdot L^{-1}\ HF$①	乙醚	100
Cd^{2+}	$20mol\cdot L^{-1}\ HF$	乙醚	1.4		$20mol\cdot L^{-1}\ HF$	乙醚	5.2
Co^{2+}	$20mol\cdot L^{-1}\ HF$	乙醚	1.7	Ta^{5+}	$10mol\cdot L^{-1}\ HF+6mol\cdot L^{-1}\ H_2SO_4+2.2mol\cdot L^{-1}\ NH_4F$②	甲基异丁酮	99.6
Cr^{3+}	$20mol\cdot L^{-1}\ HF$	乙醚	<0.1		$0.4mol\cdot L^{-1}\ HF+3.7mol\cdot L^{-1}\ HCl$②	二异丙酮	81
Cu^{2+}	$20mol\cdot L^{-1}\ HF$	乙醚	1.3		$0.4mol\cdot L^{-1}\ HF+3.9mol\cdot L^{-1}\ HNO_3$②	二异丙酮	79
Fe^{2+}	$20mol\cdot L^{-1}\ HF$	乙醚	<0.1		$0.4mol\cdot L^{-1}\ HF+4.5mol\cdot L^{-1}\ H_2SO_4$②	二异丙酮	95
Fe^{3+}	$20mol\cdot L^{-1}\ HF$	乙醚	<0.1		$0.4mol\cdot L^{-1}\ HF+4.6mol\cdot L^{-1}\ HClO_4$②	二异丙酮	90
Ga^{3+}	$20mol\cdot L^{-1}\ HF$	乙醚	<0.05		$20mol\cdot L^{-1}\ HF$	乙醚	79.3
Ge^{4+}	$20mol\cdot L^{-1}\ HF$	乙醚	6.7	Te^{4+}	$20mol\cdot L^{-1}\ HF$	乙醚	23
Hg^{2+}	$20mol\cdot L^{-1}\ HF$	乙醚	2.7	Ti^{4+}	$20mol\cdot L^{-1}\ HF$	乙醚	<0.05
In^{3+}	$20mol\cdot L^{-1}\ HF$	乙醚	<0.05	Tl^+	$20mol\cdot L^{-1}\ HF$	乙醚	<0.05
Mn^{2+}	$20mol\cdot L^{-1}\ HF$	乙醚	1.3	UO_2^{2+}	$20mol\cdot L^{-1}\ HF$	乙醚	1.1
MoO_4^{2-}	$10mol\cdot L^{-1}\ HF+6mol\cdot L^{-1}\ H_2SO_4+2.2mol\cdot L^{-1}\ NH_4F$②	甲基异丁酮	9.7	V(Ⅲ)	$20mol\cdot L^{-1}\ HF$	乙醚	12
	$3.5mol\cdot L^{-1}\ HF$①	乙醚	9.1	VO_3^-	$20mol\cdot L^{-1}\ HF$	乙醚	8.5
	$20mol\cdot L^{-1}\ HF$	乙醚	9.3	WO_4^{2-}	$10mol\cdot L^{-1}\ HF+6mol\cdot L^{-1}\ H_2SO_4+2.2mol\cdot L^{-1}\ NH_4F$②	甲基异丁酮	≈26
Nb^{5+}	$6mol\cdot L^{-1}\ HF+6mol\cdot L^{-1}\ H_2SO_4$②	二异丁基甲酮	98				
	$10mol\cdot L^{-1}\ HF+6mol\cdot L^{-1}\ H_2SO_4+2.2mol\cdot L^{-1}\ NH_4F$②	甲基异丁酮	96				
	$20mol\cdot L^{-1}\ HF$	乙醚	65.8				
Ni^{2+}	$20mol\cdot L^{-1}\ HF$	乙醚	0.7		$20mol\cdot L^{-1}\ HF$	乙醚	0.5
ReO_4^-	$20mol\cdot L^{-1}\ HF$	乙醚	61.8	Zn^{2+}	$20mol\cdot L^{-1}\ HF$	乙醚	0.9
Sb^{3+}	$20mol\cdot L^{-1}\ HF$	乙醚	6.3	Zr^{4+}	$20mol\cdot L^{-1}\ HF$	乙醚	2.9

① 有机相预先用不含被萃取元素仅含相同量的HF溶液饱和过。
② 水相与有机相的体积比是1∶4。

2. 氯化物的萃取

表 2-54 氯化物的萃取

被萃取离子	水相	有机相	E/%
As^{3+}	11.4mol·L^{-1} HCl	二异戊醚	79.1
	11mol·L^{-1} HCl	苯	94
	6mol·L^{-1} HCl	乙醚	68
As^{5+}	6mol·L^{-1} HCl	乙醚	2～4
	6mol·L^{-1} HCl	乙酸乙酯	87.5
	(6.5～8.5)mol·L^{-1} HCl	二异丙醚	99.5
Au^{3+}	10%HCl	乙酸乙酯	100
	6mol·L^{-1} HCl	乙醚	95
	饱和 KCl;pH2～6	丁醇	痕量
Co^{2+}	4.5mol·L^{-1} HCl	2-辛醇	9.1
	0.85mol·L^{-1} $CaCl_2$	2-辛醇	9.1
CrO_4^{2-}或$Cr_2O_7^{2-}$	3mol·L^{-1} HCl①	甲基异丁酮	100
	(1～3)mol·L^{-1} HCl	甲基丙酮	>95
Fe^{3+}	(8～11)mol·L^{-1} HCl	甲基丁酮+苯(2∶1)	99
	6mol·L^{-1} HCl	乙醚	99
	(7.75～8.0)mol·L^{-1}HCl	二异丙醚	99.9
	9mol·L^{-1} HCl	β,β'-二氯乙醚	99
	8mol·L^{-1} HCl	甲基戊酮	100
Ga^{3+}	4mol·L^{-1} HCl	乙醚	71
	8mol·L^{-1} HCl	乙醚	97
	8mol·L^{-1} HCl	二异丙醚	82
	8mol·L^{-1} HCl	二丁醚	65
	9.0mol·L^{-1} HCl	二异戊醚	77.7
	12.1mol·L^{-1} HCl	二异戊醚	100
	3mol·L^{-1} HCl	磷酸三丁酯	99.9
Ge^{4+}	6mol·L^{-1} HCl	乙醚	40～60
	10.5mol·L^{-1} HCl	四氯化碳	99.5
	11mol·L^{-1} HCl	苯	99.6
Hg^{2+}	0.125mol·L^{-1} HCl	乙酸乙酯	80
	0.1mol·L^{-1} HCl	3mol·L^{-1}三氯乙酸的乙酸丁酯溶液	82～89
	6mol·L^{-1} HCl	乙醚	0.2
In^{3+}	8mol·L^{-1} HCl	乙醚	23
	8mol·L^{-1} HCl	二异丙醚	8
	8mol·L^{-1} HCl	丁醚	1
MoO_4^{2-}	6mol·L^{-1} HCl	乙醚	80～90
	7.75mol·L^{-1} HCl	二异丙醚	21
	5mol·L^{-1} HCl	乙酸戊酯	99
Nb^{5+}	11mol·L^{-1} HCl②	二异丙酮	90
Ni^{2+}	4.5mol·L^{-1} HCl	2-辛醇	0.14
	0.85mol·L^{-1} $CaCl_2$	2-辛醇	0.99
Pa^{5+}	6mol·L^{-1} HCl + 8mol·L^{-1} $MgCl_2$	β,β'-二氯二乙醚	90
	6mol·L^{-1} HCl②	二异丙基甲醇	99.9
Pt^{2+}	3mol·L^{-1} HCl	乙醚	>95
Sb^{3+}	6mol·L^{-1} HCl	乙醚	6
	(6.5～8.5)mol·L^{-1} HCl	二异丙醚	1.6
	11.9mol·L^{-1} HCl	二异戊醚	0
Sb^{5+}	11.1mol·L^{-1} HCl	二异戊醚	99
	6mol·L^{-1} HCl	乙醚	81
	(6.5～8.5)mol·L^{-1} HCl	二异丙醚	99.5
Sn^{2+}	6mol·L^{-1} HCl	乙醚	15～30
Sn^{4+}	6mol·L^{-1} HCl	乙醚	17
Te^{4+}	6mol·L^{-1} HCl	乙醚	34
Tl^{3+}	6mol·L^{-1} HCl	乙醚	90～95
V^{5+}	7.75mol·L^{-1} HCl	二异丙醚	22

① 水相与有机相的体积比为1∶2.5。
② 有机相预先用不含被萃元素的水相饱和过。

表 2-55 盐酸浓度对萃取铁(Ⅲ)的影响

HCl浓度 c/mol·L^{-1} \ E/% \ 溶剂	乙醚	二异丙醚	甲基异丁酮	乙酸戊酯	甲基异丁酮+乙酸乙酯(2+1)	磷酸三丁酯
1	—	—	—	0.00	0.20	79.10
2	1.0	0.0	25.00	0.08	—	99.30
3	17.8	0.4	77.00	1	—	99.94
4	81.5	12.4	98.40	13.80	94.40	99.99
5	<96.0	80.9	99.80	62.90	99.00	100
5.5	—	—	99.30	—	99.60	—
6	99.3	98.1	99.95	—	99.87	100
7	97.8	99.5	99.98	98.90	99.98	100
8	87.0	99.8	≈99.00	99.83	99.98	100
9	≈45.0	94.0	—	99.93	99.99	100
10	—	—	—	99.97	99.91	100
11	—	—	—	99.98	—	100

3. 溴化物的萃取

表 2-56　用乙醚从水相萃取金属溴化物①

被萃取离子	HBr 的浓度 c/mol·L^{-1}					
	1	2	3	4	5	6
As^{2+}	3.0	—	6.7	22.8	63.1	72.9
Au^{3+}	99.5	—	99.9	—	—	—
Cd^{2+}	0.4	—	—	—	—	0.9
Co^{2+}	0.01	—	—	—	—	0.08
Cu^{2+}	0.5	—	1.5	—	4.2	6.2
Fe^{3+}	0.1	1.4	55.0	97.1	97.1	96.6
Ga^{3+}	—	0.9	1.5	54.8	96.7	95
Hg^{2+}②	3.4	—	2.3	—	—	1.5
In^{3+}	15	85.2	98.6	99.9	99.4	93.5
MoO_4^{2-}	—	0.16	—	28	25.0	54.1
MoO_4^{2-}③	8.8	32.6	—	—	—	—
Ni	>0.03	—	—	—	—	>0.03
Sb^{3+}	—	37.9	22.3	14.9	9.0	6.1
Sb^{5+}	—	—	—	—	95.4	79.6
Se^{4+}	0.3	—	—	3.5	18.3	31
Sn^{2+}	32	64	79	84	78	36
Sn^{4+}	11.5	45.2	73.6	85.4	77.4	45.1
Tl^{3+}	>99.9	>99.9	—	>99.9	—	99.0
Te^{4+}	0.7	—	—	—	—	2.2
V^{4+}	≈0.001	—	—	—	—	≈0.001
WO_4^{2-}④	68.0	50.0	—	—	—	—
Zn^{2+}	1.3	5.0	—	4.9	—	3.6

① 本表除特别注明者外，被萃取元素的原始浓度均为 0.1mol·L^{-1}，两相的体积相等，萃取温度为室温。
② HBr 浓度为 0.1mol·L^{-1}时，$E=58.3\%$。
③ 水相中 MoO_4^{2-}的原始浓度为 2.1×10^{-4}mol·L^{-1}。
④ 水相中 WO_4^{2-}的原始浓度为 1.2×10^{-4}mol·L^{-1}。

表 2-57　用甲基丙基酮从水相萃取微量元素的溴化物①

被萃取离子	E/%	被萃取离子	E/%	被萃取离子	E/%	被萃取离子	E/%
Ag^{+}	3.3	Cr^{3+}	5.0	In^{3+}	100	Sn^{4+}	75
Ca^{2+}	<1	Cu^{2+}	5.8	Ni^{2+}	3.0	Tl^{3+}	100
Cd^{2+}	36.6	Fe^{3+}	39.2	Pb^{2+}	14.8	Zn^{2+}	18.4

①HBr 浓度：4.5mol·L^{-1}

4. 碘化物的萃取

表 2-58　碘化物的萃取

被萃取离子	水　　相	有机相	E/%
As^{3+}	6.9mol·L^{-1}HI	乙醚①	62
Au^{4+}	6.9mol·L^{-1}HI	乙醚①	100
Bi^{3+}	6.9mol·L^{-1}HI	乙醚①	34.2
	1.5mol·L^{-1}KI，0.75mol·L^{-1} H_2SO_4	乙醚	<10
Cd^{2+}	1.5mol·L^{-1}KI，0.75mol·L^{-1}H_2SO_4	乙醚	100
	6.9mol·L^{-1}HI	乙醚①	100
Cu^{2+}	1.5mol·L^{-1}KI，0.75mol·L^{-1}H_2SO_4	乙醚	<10
Hg^{2+}	6.9mol·L^{-1}HI	乙醚①	100
	1.5mol·L^{-1}KI，0.75mol·L^{-1} H_2SO_4	乙醚	33
In^{3+}	1.5mol·L^{-1}KI，0.75mol·L^{-1}H_2SO_4	乙醚	100
	6.9mol·L^{-1}HI	乙醚①	7.8

被萃取离子	水　　相	有机相	E/%
MoO_4^{2-}	6.9mol·L^{-1}HI	乙醚①	6.5
Pb^{2+}	在 5%HCl 中的过量 KI	甲基异丙基酮	97
Pd^{2+}	在 20%H_2SO_4 中四倍过量的 KI	甲基异丁基酮	100
Sb^{3+}	6.9mol·L^{-1}HI	二乙醚①	100
Sb^{5+}	1.5mol·L^{-1}或 0.75mol·L^{-1}H_2SO_4	二乙醚	<50
Sn^{2+}	6.9mol·L^{-1}HI	二乙醚①	100
Sn^{2+}	1.5mol·L^{-1}KI 或 0.75mol·L^{-1}H_2SO_4	二乙醚	100
Te^{4+}	6.9mol·L^{-1}HI	二乙醚①	5.5
Tl^{+}②	0.51mol·L^{-1}HI	二乙醚	99.9
Tl^{3+}	0.51mol·L^{-1}HI	二乙醚	100
Zn^{2+}	6.9mol·L^{-1}HI	二乙醚	10.6
	1.5mol·L^{-1}KI 或 0.75mol·L^{-1}H_2SO_4	二乙醚	33

① 水相与有机相体积比为 1∶4，其他均为 1∶1。
② 少量 Tl^{+}。

5. 硫氰酸盐的萃取

表 2-59 用乙醚从水相萃取硫氰酸盐

（水相含被萃取元素初始浓度为 $0.1mol \cdot L^{-1}$, HCl $0.5mol \cdot L^{-1}$）

被萃取离子 \ E/% \ $c(NH_4SCN)/mol \cdot L^{-1}$	0.5	1.0	2.0	3.0	5.0	6.0	7.0
Al^{3+}	—	—	—	1.1	9.0	19.5	—
As^{3+}	—	0.4①	—	—	—	—	0.4①
As^{5+}	—	0.1	—	—	—	0.03	—
Be^{2+}	—	3.8	24.3	49.7	84.1	—	92.2
Bi^{3+}	—	0.3	—	—	—	—	0.1
Cd^{2+}	—	0.1②	—	—	—	—	0.2③
Co^{2+}	—	3.6	37.7	58.2	74.9	—	75.2
Cr^{3+}	—	0.06②	—	—	—	—	3.4②
Cu^{2+}	—	—	2.9	—	0.4	—	—
Fe^{3+}	—	88.9	—	83.7	75.5	—	53.3
Ga^{3+}	18.3	65.4	—	90.5	—	—	99.3
Ge^{4+}	—	<0.3	—	—	—	—	<0.5
In^{3+}	26.0	51.5	75.1	75.3	68.3	—	47.6
Mo(Ⅴ)	—	99.3	97.2	—	—	—	97.3
Pd^{2+}	—	1.7	—	—	—	—	<0.1
Sb^{3+}	—	水解	—	水解	水解	—	2.2
Sc^{4+}	—	12.7	55.4	79.8	—	—	89.0
Sn^{4+}	—	99.3	—	99.9	>99.9	—	>99.9
Ti^{3+}	14.7	58.8	80.5	84.0	79.8	—	76.3
Ti^{4+}	—	—	—	—	—	—	13.0
UO_2^{2+}	—	45.1	41.4	29.4	13.8	—	6.7
V^{4+}	10.7	15.0	13.1	8.7	—	—	2.2
Zn^{2+}	—	96.0	—	97.4	94.8	—	92.8

① HCl 浓度为 $0.8mol \cdot L^{-1}$。
② 水相和有机相体积比为 1∶10。
③ 水相和有机相体积比为 1∶6。

表 2-60 用不同溶剂萃取硫氰酸盐

被萃取离子	水相	有机相	E/%
Al^{3+}	$3mol \cdot L^{-1} NH_4SCN$; pH3	戊醇	41.2
Be^{2+}	$3mol \cdot L^{-1} NH_4SCN$; pH3	戊醇	81
Co^{2+}	$0.16mol \cdot L^{-1}$ NaSCN, $0.5mol \cdot L^{-1} HClO_4$, $1mol \cdot L^{-1} NaClO_4$	环己酮	99.3
	$0.16mol \cdot L^{-1}$ NaSCN, $0.5mol \cdot L^{-1} HClO_4$, $1mol \cdot L^{-1} HClO_4$	甲基异丙酮	97.9
Fe^{3+}	NaSCN; pH2.1	磷酸三丁酯	97
	$0.1mol \cdot L^{-1}$ KSCN	异戊醇	85
Ir^{4+}	$[SCN^-]:[Ir^{4+}]=10:1$; pH1	磷酸三丁酯	8.2
Nb^{5+}	$1mol \cdot L^{-1} NH_4SCN$, $1mol \cdot L^{-1} H_2SO_4$	乙酸乙酯	97.8
	$2mol \cdot L^{-1} SCN^-$, $1mol \cdot L^{-1} H_2SO_4$	异戊醇	99
Nb^{5+}	$2mol \cdot L^{-1} SCN^-$, $1mol \cdot L^{-1} H_2SO_4$	甲基异丁酮	95
Pd^{2+}	$[SCN^-]:[Pd^{2+}]=10:1$; pH1	磷酸三丁酯	99.3
Pt^{2+}	$[SCN^-]:[Pt^{2+}]=10:1$; pH1	磷酸三丁酯	98.4
Rh^{3+}	$[SCN^-]:[Rh^{3+}]=10:1$; pH1	磷酸三丁酯	16
Ta^{5+}	$4mol \cdot L^{-1} SCN^-$, $0.5mol \cdot L^{-1} H_2SO_4$	异戊醇	99.5
	$2mol \cdot L^{-1} SCN^-$, $1mol \cdot L^{-1} H_2SO_4$	乙酸乙酯	99
Ti^{4+}	$5mol \cdot L^{-1} SCN^-$, $2mol \cdot L^{-1} H_2SO_4$, $3mol \cdot L^{-1}$ HCl	乙酸乙酯	89.5
	$5mol \cdot L^{-1} SCN^-$, $2mol \cdot L^{-1} H_2SO_4$, $3mol \cdot L^{-1}$ HCl	甲基异丁酮	41.7

6. 硝酸盐的萃取

表 2-61 硝酸盐的萃取

被萃取离子	水相	有机相	E/%
Am(Ⅵ)	HNO_3, NH_4NO_3	乙醚	100
AsO_4^{3-} (Na_2HAsO_4)	$8mol \cdot L^{-1} HNO_3$	乙醚	14.4
Bi^{3+}	$8mol \cdot L^{-1} HNO_3$	乙醚	6.8
B^{3+}	$0.2mol \cdot L^{-1} HNO_3$,		

续表

被萃取离子	水相	有机相	E/%
	$m_{Ca(NO_3)_2}$: m_{H_2O}=120 : 100	二丁基二甘醇-乙醚	61～64
Ca^{2+}	无水硝酸盐	无水乙醇-无水乙醚(1 : 1)	0.37g · ml^{-1}[$Ca(NO_3)_2$]
	无水硝酸盐	丙酮	0.212g · ml^{-1}
	无水硝酸盐	乙二醇的单丁醚	0.243g · ml^{-1}
Ce^{4+}	1mol · L^{-1} HNO_3	磷酸三丁酯	98～99
	(8～10)mol · L^{-1} HNO_3, 3mol · L^{-1} $NaNO_3$	磷酸三丁酯	98～99
	8mol · L^{-1} HNO_3	乙醚	96.8
	9mol · L^{-1} HNO_3	甲基异丁酮	78
Cr(Ⅵ) ($K_2Cr_2O_7$ 分解)	8mol · L^{-1} HNO_3	乙醚	>15
Au^{3+}	8mol · L^{-1} HNO_3	乙醚	97
Fe^{3+}	pH 为 $m_{Ca(NO_3)_2}$: m_{H_2O}=120 : 100	二丁基二甘醇-乙醚	60
Hg^{2+}	8mol · L^{-1} HNO_3	乙醚	4.7
Np(Ⅵ)	(8～9)mol · L^{-1} HNO_3	二丁基二甘醇-乙醚	89
	(6～9)mol · L^{-1} HNO_3	乙醚	82
	(6～9)mol · L^{-1} HNO_3	甲基异丁酮	78
PO_4^{3-} [$(NH_4)_3PO_4$]	8mol · L^{-1} HNO_3	乙醚	20.4
Pu(Ⅵ)	HNO_3, 饱和 NH_4NO_3	乙醚	
Pa^{5+}	6mol · L^{-1} HNO_3	二异丙酮	60
	6mol · L^{-1} HNO_3	二异丙基甲醇	89.5
稀土(Ⅲ)	约 20%$LiNO_3$ 溶液	乙醚	≈0.1①
	约 20%$LiNO_3$ 溶液	戊酮	≈0.1①
	低酸度下的浓稀土硝酸盐	磷酸三丁酯	≈0.1①
Sc^{3+}	1mol · L^{-1} HNO_3, 饱和 $LiNO_3$(35℃)	乙醚	83
Tl^{3+}	8mol · L^{-1} HNO_3	乙醚	7.7
Th^{4+}	8mol · L^{-1} HNO_3	乙醚	34.6
	1mol · L^{-1} HNO_3, 饱和 $LiNO_3$	乙醚	56.5
	1mol · L^{-1} HNO_3, 饱和 $NaNO_3$	乙醚	0.67
	1mol · L^{-1} HNO_3, 饱和 KNO_3	乙醚	0.15
	1mol · L^{-1} HNO_3, 饱和 NH_4NO_3	乙醚	0.36
	1mol · L^{-1} HNO_3, 饱和 $Mg(NO_3)_2$	乙醚	43.80
	1mol · L^{-1} HNO_3, 饱和 $Ca(NO_3)_2$	乙醚	56.90
	1mol · L^{-1} HNO_3, 饱和 $Zn(NO_3)_2$	乙醚	80.90
	1mol · L^{-1} HNO_3, 饱和 $Al(NO_3)_3$	乙醚	54.10
	1mol · L^{-1} HNO_3, 饱和 $Fe(NO_3)_3$	乙醚	73.60
	3mol · L^{-1} HNO_3, 3mol · L^{-1} $Ca(NO_3)_2$, 0.3mol · L^{-1} Th^{4+}	20%磷酸正丁酯+80%正丁醚	91.00
	3mol · L^{-1} HNO_3, 3mol · L^{-1} $Ca(NO_3)_2$, 0.6mol · L^{-1} Th^{4+}	20%磷酸正丁酯+80%正丁醚	74.00
	0.3mol · L^{-1} HNO_3, 6mol · L^{-1} NH_4NO_3	二丁氧基四乙二醇+乙醚(2+1)	90.00
UO_2^{2+}	8mol · L^{-1} HNO_3	乙醚	65.00
	各种盐析剂的饱和溶液	乙醚	33～99.60
	1mol · L^{-1} HNO_3, ¾饱和 NH_4NO_3	戊醚	99.70
Zr^{4+}	8mol · L^{-1} HNO_3	乙醚	≈8.00

① 各个稀土元素的分步萃取。

7. 四苯胂酸盐的萃取

四苯胂酸盐的萃取见表 2-62～表 2-63。

表 2-62　以四苯胂酸盐形式萃取阴离子①

被萃取离子	萃取后的水相 pH	$E/\%$	被萃取离子	萃取后的水相 pH	$E/\%$	被萃取离子	萃取后的水相 pH	$E/\%$	被萃取离子	萃取后的水相 pH	$E/\%$
F^-	1.5	<1	BrO_3^-	2.0	47.8	NO_2^-	10.8	15.9	$CrO_4^{2-} \rightarrow$	7.9	6.4
	11.6	<1		12.0	45.5		12.0	18.0	$Cr_2O_7^{-2}$	10.8	2.4
Cl^-	1.4	17.8	IO_3^-	2.0	<0.4	SO_4^{2-}	1.5	<0.1	MoO_4^{2-}	10.3	<0.5
	7.8	15.5	IO_3^-	12.0	<0.4		9.0	<0.1	WO_4^{2-}	10.5	<0.5
	12.1	15.4	ClO_4^-	1.5	>99.5		12.0	<0.1	VO_3^-	9.0	<0.5
Br^-	1.4	82.0		4.0	>99.5	SO_3^{2-}	8.1	4.7	BO_3^{3-}	1.5	<0.5
	4.5	83.2		12.0	>99.5		12.0	1.5		11.9	<0.5
	12.3	82.6	MnO_4^-	1.4	>99.7	$S_2O_3^{2-}$	7.3	1.6	AsO_3^{3-}	1.7	0.6
I^-	1.4	>99.7		3.0	>99.7		11.8	1.7		11.4	4.5
	5.1	>99.7		12.0	>99.7	PO_4^{3-}	2.0	≈1	AsO_4^{3-}	1.8	<1
	12.2	>99.7	ReO_4^-	2.0	>99.5		11.5	≈1		10.4	<1
SCN^-	0.7	97.2		12.0	>99.5	$P_2O_7^{4-}$	3.3	0.4	ScO_3^{2-}	2.5	<1
	4.4	97.2	IO_4^-	12.0	2		11.6	0.3		8.5	8.0
	11.7	97.0	NO_3^-	1.4	95.3	$CrO_4^{2-} \rightarrow$	1.2	98.6	TeO_3^{2-}	1.6	<1
ClO_3^-	2.0	>99.3		3.5	98.4	$Cr_2O_7^{-2}$	5.9	92.5		11.7	8.0
	12.0	>99.3		12.1	97.7		6.9	37.4			

① 有机相为$(C_6H_5)_4AsOH$(0.0133mol·L^{-1})(在 $CHCl_3$ 中)水相中阴离子的浓度为 0.066mol·L^{-1}。

表 2-63　0.05mol·L^{-1}氯化四苯胂-氯仿对盐酸介质中各种金属离子的萃取①

萃取效果	金属离子				
	2mol·L^{-1} HCl 中	4mol·L^{-1} HCl 中	6mol·L^{-1} HCl 中	8mol·L^{-1} HCl 中	12mol·L^{-1} HCl 中
$10^2<D$	Au, Hg, Tc, Tl^{3+}, Re	Au, Ga, Tc, Tl^{3+}, Re	Au, Ga, Tc, Tc^{3+}	Au, Ga, Tl^{3+}	Au, Ga, I, Pa, Tl^{3+}
$10<D<10^2$	Ag, Ga, I, Os, Sb	Ag, Fe, Hg, I, Os, Sb	Fe, Hg, I, Os, Pa, Re, Sb	As, Fe, I, Pa, Os, Re, Sb, Te	As, Fe, Nb, Os, Se, Te
$1<D<10$	Cd, Fe, W	Cd, In, Sn, W	Ag, As, Cd, In, Mo, Sn, U, V, W	In, Hg, Nb, Mo, Se, Sn, V, W	In, Hg^{2+}, Mo, Np, Re, Sb, Sn
$10^{-1}<D=1$	Bi, Br, In, Rn, Sn, Tl^+, Zn^{2+}	As, Br, Mo, Pa, Ru, U, V, Z	Br, Ca, Nb, Np, Ru, Se, Zn	Ag, Cu, Np, U, Zr	Hf(Tl^+), W, Zr
$10^{-2}<D<10^{-1}$	As, Cl, Cu, Hf, Np, Se, Ta, U, V, Zr	Bi, Cu, Hf, Np, Se, Ta, Tl^+(Nb)	Bi, Hf, Ta, Tl(I), Zr	Cd, Co, Br, Hf, Ta, Tl, Zn, Ru	Br, Cd, Co, Cn, Ru, U, Zn

① 除 Al, At, Ge, Ir, Pb, Pd, Po, Pt, Rh, Te 外，本表未给出的其他金属离子是不能被萃取的，即 $D<10^{-2}$。

8. 其他

其他有机物的萃取见表 2-64～表 2-66。

表 2-64　用大有机阳离子(在氯仿中)萃取阴离子

有机阳离子 / pH① / 分配系数 / 被萃取离子	四苯钟离子(Ph_4As^+)		四苯鏻离子(Ph_4P^+)		三苯锍离子(Ph_3S^+)		三苯锡离子(Ph_3Sn^+)	
	1.5	12	1.5	12	1.5	12	1.5	4
F^-	<0.01	<0.01	<0.005	<0.005	<0.01	<0.01	—	—
Cl^-	0.22	0.18	0.18	0.20	0.24	0.25	26	3.5
Br^-	4.6	4.7	3.3	3.0	0.64	0.53	41	2.7
I^-	>300	>300	54	54	17.1	14.4	420	10.5
SCN^-	34.7	32.3	>380	>380	≈1.05	≈0.9	1100	2.7
ClO_3^-	>150	>150	>100	>100	—	—	—	—
BrO_3^-	0.9	0.8	0.48	0.46	0.40	0.39	—	—
IO_3^-	<0.004	<0.004	<0.005	<0.005	0.003	0.003	—	—
ClO_4^-	>200	>200	>200	>200	>100	>100	—	—
MnO_4^-	>300	>300	>300	>300	>200	>200	—	—
ReO_4^-	>200	>200	>600	>600	>100	>100	0.01	—
IO_4^-	—	0.02	—	0.02	—	—	—	—

续表

分配系数 / 有机阳离子 pH① / 被萃取离子	四苯钟离子(Ph_4As^+)		四苯鏻离子(Ph_4P^+)		三苯锍离子(Ph_3S^+)		三苯锡离子(Ph_3Sn^+)	
	1.5	12	1.5	12	1.5	12	1.5	4
NO_3^-	20.3	42.5	4.8	5.6	0.65	0.51	<0.002	—
NO_2^-	—	0.22	—	0.11	—	0.13	34	6
SO_4^{2-}	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	>0.002	<0.002	<0.001	—
SO_3^{2-}	—	0.015	—	<0.002	—	—	—	—
$S_2O_3^{2-}$	—	0.017	—	<0.003	—	—	—	—
PO_4^{3-}	≈0.01	≈0.01	0.031	0.025	0.11	0.08	11.1	0.12
$P_2O_7^{4-}$	—	0.003	—	—	—	—	3.1	0.01
CrO_4^{2-}	71	0.025	24.7	0.005	31.2	0.024	—	—
MoO_4^{2-}	—	<0.005	<0.002	<0.002	—	<0.001	—	—
WO_4^{2-}	—	<0.005	—	<0.003	—	<0.001	—	—
VO_4^{3-}	—	<0.005	—	<0.001	<0.002	<0.002	0.66	
AsO_3^{3-}	0.006	0.047	<0.002	<0.002	<0.003	<0.003	1.75	2.5
AsO_4^{5-}	<0.01	<0.01	0.014	0.013	0.007	0.007	3.7	0.02
SeO_3^{2-}	<0.01	0.09	<0.002	<0.002	<0.003	0.3	18.7	2.9
TeO_3^{2-}	<0.01	0.09	<0.002	<0.002	—	0.015	0.013	—

① 为在平衡时水相的适宜 pH 值，是近似值。

表 2-65 用大阴离子萃取金属离子[1]

被萃取离子	大阴离子萃取剂	溶剂	萃取条件和萃取效果	备注
	六硝基二苯胺(DPA)			
Ca^{2+}	$5\times10^{-2}mol\cdot L^{-1}$ LiDPA	硝基苯	在有 $4\times10^{-3}mol\cdot L^{-1}$ $LiNO_3$ 及 pH=8～11 时，$\lg D=2$	
Cs^+	$10^{-2}mol\cdot L^{-1}DPA^-$	硝基苯	$0.05mol\cdot L^{-1}LiNO_3$，$\lg D=3.1$	
Ba^{2+}	$0.03mol\cdot L^{-1}$ LiDPA	硝基苯	存在 $LiNO_3$ 及 $I=0.05$ $mol\cdot L^{-1}$时，$\lg D=2$	
K^+	$0.1mol\cdot L^{-1}$或 0.65 $mol\cdot L^{-1}$有机溶剂	硝基苯	在 Na^+ 且 pH≈7 时萃取完全，环已酮、乙酸丁酯、邻硝基甲苯也可用，但总以硝基苯为最好	
Rb^+	$10^{-2}mol\cdot L^{-1}DPA^{-1}$	硝基苯	$0.1mol\cdot L^{-1}NaNO_3$，$\lg D=1.6$	
Sr^{2+}	$10^{-2}mol\cdot L^{-1}$LiDPA	硝基苯	存在 $LiNO_3$ 及 $I=0.03mol\cdot kg^{-1}$时，$\lg D=1$	
	2,4-二硝基-N-苦基-1-萘胺			
Cs^+	$5\times10^{-3}mol\cdot L^{-1}LiOH+10^{-5}mol\cdot L^{-1}HR$	硝基苯	$\lg D=1.3$	
Tl^+	$5\times10^{-3}mol\cdot L^{-1}LiOH+10^{-5}mol\cdot L^{-1}HR$	硝基苯	$\lg D=0.7$	
	四苯基硼酸盐			
Ca^{2+}	$0.03mol\cdot L^{-1}TPB^-$	硝基苯	$I=0.01mol\cdot kg^{-1}$，$\lg D=0.7$	
Cs^+	$>3\times10^{-3}mol\cdot L^{-1}TPB^-$	硝基苯	完全萃取	
Ba^{2+}	$3\times10^{-2}mol\cdot L^{-1}TPB^-$	硝基苯	存在 $NaNO_3$ 及 $I=0.01$ $mol\cdot kg^{-1}$时，$\lg D=1.4$	
K^+	$0.1mol\cdot L^{-1}TPB^-$	硝基苯	完全萃取	
Rb^+	$>3\times10^{-3}mol\cdot L^{-1}TPB^-$	硝基苯	完全萃取	
Sr^{2+}	$3\times10^{-2}mol\cdot L^{-1}TPB^-$	硝基苯	$I=0.01mol\cdot kg^{-1}$，$\lg D=1$	
	高氯酸盐 ClO_4^-			
Cs^+	$0.1mol\cdot L^{-1}ClO_4^-$	硝基甲烷	$D=1.8$	
K^+	$0.1mol\cdot L^{-1}ClO_4^-$	硝基甲烷	$D=0.15$	
Rb^+	$0.1mol\cdot L^{-1}ClO_4^-$	硝基甲烷	$D=0.57$	

续表

被萃取离子	大阴离子萃取剂	溶剂	萃取条件和萃取效果	备　　注
	其他			
Cs^+	磷钼酸、多磷酸、磷铋酸	硝基苯	$\lg K=3.0$	
	$3.6mol\cdot L^{-1}I_2$-$1mol\cdot L^{-1}NH_4I$	硝基苯	$E=100\%(E(Na^+)=50\%;E(K^+)=95\%;E(Rb^+)=96\%$	
Li-Cs	I_3^-	各种溶剂	以硝基甲烷为溶剂时，$E(Li)=52\%;E(Na^+)=60\%;E(K^+)=92\%;E(Rb^+)=95\%;E(Cs^+)=99\%$	
Na^+	I_3^-	硝基苯	完全萃取	$2.2mol\cdot L^{-1}I_2$（有机相总浓度）和$1.15mol\cdot L^{-1}NaI$（水相）
K^+	MnO_4^-	$0.8mol\cdot L^{-1}$ TOPO-CCl_4	$[MnO_4^-]=0.45mol\cdot L^{-1}$ $D=0.04$	
		纯 TBP	$[MnO_4^-]=0.36mol\cdot L^{-1}$ $D=0.44$	

表 2-66　用络阳离子与络阴离子缔合的间接测定法①

被萃取离子	被萃取形式	溶　　剂	异电荷大离子
Ag^+	pH7，$[Ag(Phen)_2]^+$	硝基苯	BPR^{2-}萃取
Au^{3+}	pH=2～6，$[AuCl_4]^-$	硝基苯	$[Fe(Phen)_3]^{2+}$
B^{3+}	pH=2～10，BF_4^-	正丁腈	$[Fe(Phen)_3]^{2+}$
Cd^{2+}	pH6.5，CdI_4^{2-}	1,2-二氯乙烷	$[Fe(dipy)_3]^{2+}$
ClO^-	pH=5～10	正丁腈	$[Fe(Phen)_3)]^{2+}$
	pH=3.5～8.5	硝基苯	$[Fe(dipy)_3]^{2+}$
		氯仿，氯苯，MIBK	$[Cu(Cuproine)_2]^+$或$[Cu(Neocup)_2]^+$
CrO_4^-		硝基苯	$[Fe(Phen)_3]^{2+}$
Co^{2+}	$[Co(Phen)_2]^{2+}$	乙酸乙酯	RBE
Cu^{2+}	$[Cu(Phen)_2]^{2+}$	乙酸乙酯	RBE
Hg^{2+}	pH6.5，HgI_4^{2-}	1,2 二氯乙烷	$[Fe(dipy)_3]^{2+}$
I^-	pH4.5	硝基苯	$[Fe(Phen)_3]^{2+}$(90%)
K^+	pH=4～5	氯仿	用四苯硼化钾沉淀，剩余的Ph_4B^-在pH=4～5用Cu(1)Cuproine 萃取
Mn^{2+}	$[Mn(Phen)_2]^{2+}$	乙酸乙酯	RBE
Mo	Mo 的草酸根络合物	硝基苯	$Fe(Phen)_3^{2+}$
NO_3^-		甲基异丁基酮	与 Cu(I)-Neocup 萃取
Ni^{2+}	$[Ni(Phen)_2]^{2+}$	氯仿	与 RBE 萃取
P^{5+}	pH=2.2～10.06，PF_6^-	正丁腈	与$[Fe(Phen)_3]^{2+}$萃取
Pb^{2+}	$[Pb(Phen)_2]^{2+}$	硝基苯	与 RBE 萃取
Pd^{2+}	pH8，$[Pd(Phen)_2]^{2+}$	氯仿	与 RBE 萃取
Pt^{4+}	pH=3～4，$(PtCl_6)^{2-}$	硝基苯	与$[Fe(Phen)_3]^{2+}$萃取
Re	ReO_4^-	硝基苯	$Fe(dip)_3^{2+}$
SCN^-		硝基苯	$Fe(Phen)_3$
Sn^{4+}	$Sn(OX)_3^{2-}$	硝基苯	$Fe(Phen)_3$
Tl^{3+}	pH=4.5～5，$TlBr_4^-$	1,2-二氯乙烷	与$[Fe(Phen)_3]^{2+}$萃取
Zn^{2+}	$[Zn(Phen)_2]^{2+}$	乙酸乙酯	与 RBE 萃取
邻苯二甲酸根	$Cu(Cuproine)_2^+$	氯仿，氯苯，MIBK	
四苯硼酸根	$Cu(Cuproine)_2^+$	氯仿，氯苯，MIBK	

① 符号说明：
Cuproine——亚铜试剂；dipy——α，α-联吡啶；BPR——溴邻苯三酚红；Phen——1，10 二氮菲（邻菲啰啉）；Neocup——新亚铜试剂；RBE——四氯四碘荧光素；OX——8-羟基喹啉。

四、协同萃取体系

在萃取中认两种或两种以上萃取剂的混合物萃取某些金属离子时，其分配比($D_{协同}$)显著大于每一种萃取剂单独使用时的分配比之和($D_{加和}$)，这种现象称为协同萃取效应。相反，若$D_{协同}<D_{加和}$，则称为反协同效应。

目前已经发现的协同萃取体系很多，并有三元协同萃取体系，见表 2-67。

表 2-67　协同萃取体系的分类表①

类别	名称	符号	实例
二元协同萃取体系	螯合与中性络合协同萃取体系	A+B	$UO_2^{2+} \mid HNO_3\text{-}H_2O \mid \left.\begin{matrix}HTTA\\TBP\end{matrix}\right\}$环己烷
	螯合与离子缔合协同萃取体系	A+C	$Fe^{3+} \mid HNO_3\text{-}NaSCN \mid \left.\begin{matrix}HPMBP\\C_6H_5AsCl\end{matrix}\right\}CHCl_3$
	中性络合与离子缔合协同萃取体系	B+C	$UO_2^{2+} \mid HNO_3\text{-}NaNO_3 \mid \left.\begin{matrix}MiBK\\TBAN^{②}\end{matrix}\right\}CHCl_3$
二元同类协同萃取体系	螯合物萃取协同萃取体系	A_1+A_2	$Ca^{2+} \mid H_2O$(适当 pH)$\mid \left.\begin{matrix}HOX\\ \text{酮茜素}\end{matrix}\right\}CHCl_3$
	中性络合协同萃取体系	B_1+B_2	$UO_2^{2+} \mid HNO_3 \mid \left.\begin{matrix}TBP\\(C_6H_5)_2SO\end{matrix}\right\}C_6H_6$
	离子缔合协同萃取体系	C_1+C_2	$Pa^{5+} \mid HCl\text{-}H_2O \mid \begin{matrix}RCOOR'\\ROH\end{matrix}$
三元协同萃取体系	螯合中性与离子三元协同萃取体系	A+B+C	$UO_2^{2+} \mid H_2SO_4\text{-}H_2O \mid \left.\begin{matrix}HDEHP\\TBP\\R_3N\end{matrix}\right\}$煤油
	螯合、离子三元协同萃取体系	A_1+A_2+C $A+C_1+C_2$	
	中性、离子三元协同萃取体系	B_1+B_2+C $B+C_1+C_2$	

① 摘自徐光宪等．萃取化学原理．上海：上海科学技术出版社，1984．142。
② TBAN：硝酸四丁基铵，分子式$(C_4H_9)_4NNO_3$。

协萃效应机理有三种：

① 单种螯合剂与金属离子形成不饱和配值化合物，剩余部分由水配值。加入中性协萃剂 S 后，由于取代了自由配位的水分子，丧失了亲水性而提高萃取能力。如：Y（Ⅲ）$(TTA)_3 \cdot 2H_2O_{(有)}+2TBP_{(有)}=$Y（TTA）$\cdot 2TBP_{(有)}+2H_2O$。

② 螯合剂单独萃取时形成的螯合物中含自身螯合剂分子（HA），加入中性萃取剂 S 后取代了 HA，生成 $MA_n \cdot xS$，因较 $MA_n \cdot xHA$ 更稳定而提高分配比。如：UO_2^{2+} $(Ox)_2 \cdot HOx_{(有)}$ $+TOPO_{(有)}=UO_2$ $(Ox)_2 \cdot TOPO_{(有)}+HOx$。

③ 螯合剂（A）萃取时生成的螯合物已达配位饱和，但加λ配位能力较强的协萃剂 S 后可以部分取代 A^-，同时与水相中大量存在的阴离子 L^- 络合以满足电中性原理，形成混合络合物 $MA_{n-x}L_xxS$ 而被萃取。如：Th（PMBP)$_3 \cdot NO_3 \cdot$ TBPO 体系。

影响协同萃取的主要因素有：

(1) 协萃剂(S)　不同分子结构的协萃剂对协同萃取影响非常显著。对中性磷酸酯而言，协同效应提高程度与磷酸酯碱性强度增加一致。碱性愈大，配位活性愈强。其次序为：膦氧化物＞次膦酸酯＞膦酸酯＞磷酸酯。

(2) 水相酸度　协同萃取效率通常随水相酸度增加而急剧下降。

(3) 稀释剂（溶剂）　在水中溶解度越小、极性越低，协同萃取的效果越好（见表 2-

68)。

表 2-68 Am-TTA-TBP 体系中各种溶剂的性质与协同萃取效果比较

溶　剂	环己烷	正己烷	CCl_4	苯	$CHCl_3$
分配比	5×10^4	2×10^3	5×10^2	2×10	10^{-1}
$\lg K_{ex}$	9.23	7.83	7.23	5.8	3.5
水溶度 $\rho/g\cdot L^{-1}$	0.04	0.07	0.15	0.60	1.5
介电常数 $\varepsilon/F\cdot m^{-1}$	2.023	1.890	2.238	2.284	4.806

协同萃取在分析化学中的应用见表 2-22，表 2-23，表 2-35，表 2-40 等中的相关例子。

五、冠状化合物萃取体系

冠状化合物是一类大环聚醚，主要包括冠醚和穴醚，前者为大单环聚醚，后者为含桥头氮原子的大二环聚醚。萃取时，金属阴离子与醚环上负电性氧原子借离子-偶极静电作用而形成稳定络合物。其稳定性与冠状化合物结构有关，其醚环空穴大小与金属离子直径大小相匹配时稳定性高，萃取率好。冠状化合物萃取体系见表 2-69～表 2-74。

表 2-69 常见冠状化合类萃取剂[4]

中　文　名	英　文　名	结　构　式	熔点 θ/℃
12-冠-4	12-crown-4		液体
苯并-12-冠-4	Benzo-12-crown-4		44～45
15-冠-5	15-crown-5		液体
苯并-15-冠-5	Benzo-15-crown-5		79～79.5
18-冠-6	18-crown-6		39～40
苯并-18-冠-6	Benzo-18-crown-6		43～44
二苯并-18-冠-6	Dibenzo-18-crown-6		164

续表

中文名	英文名	结构式	熔点 θ/℃
二苯并-24-冠-8	Dibenzo-24-crown-8		113～114
二苯并-30-冠-10	Dibenzo-30-crown-10		106～107.5
二环己基-18-冠-6	Dicyclohexyl-18-crown-6		61～62.5
二环己基-24-冠-8	Dicyclohexyl-24-crown-8		<26
穴醚[2,1,1]	Cryptate[2,1,1]		121～122
穴醚[2,2,1]	Cryptate[2,2,1]		无色液体
穴醚[2,2,2]	Cryptate[2,2,2]		68～69
穴醚[3,2,2]	Cryptate[3,2,2]		无色液体

表 2-70 冠状化合物的环空穴直径[4]

冠状化合物	空穴直径 ϕ/nm	冠状化合物	空穴直径 ϕ/nm
14-冠-4	0.12～0.15	二环己基-18-冠-6	0.40
15-冠-5	0.17～0.22	二环己基-24-冠-8	>0.40
18-冠-6	0.26～0.32	[2,1,1]穴醚	0.16
21-冠-7	0.34～0.43	[2,2,1]穴醚	0.230
24-冠-8	>0.4	[2,2,2]穴醚	0.280
二丁基环己基-14-冠-4	0.18	[3,2,2]穴醚	0.36
二苯并-18-冠-6	0.40		

表 2-71 金属离子直径

金属离子	直径,ϕ/nm	金属离子	直径,ϕ/nm	金属离子	直径,ϕ/nm
Li^{+}	0.120	Sr^{2+}	0.226	Am^{3+}	0.198
Na^{+}	0.190	Ba^{2+}	0.276	Th^{4+}	0.216
K^{+}	0.266	Pb^{2+}	0.240	U^{4+}	0.186
Rb^{+}	0.296	Bi^{2+}	0.192	Pu^{4+}	0.180
Cs^{+}	0.334	Zn^{2+}	0.148	Np^{4+}	0.184
Ag^{+}	0.252	Co^{2+}	0.148	U^{6+}	0.166
Hg^{+}	0.130	Ni^{2+}	0.138		
Ca^{2+}	0.198	La^{3+}系	0.186～0.230		

表 2-72 DB18C6 萃取金属离子的平衡常数[4]

金属离子	K^{+}	Na^{+}	Rb^{+}	Cs^{+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	
$\lg K_{ex}$(苯)	4.65	2.20	3.75	3.07	—	—	
$\lg K_{ex}(CHCl)_3$	—	2.61	4.23	3.95	6.29	7.06	

表 2-73 各种冠醚萃取硝酸、硝酸铀酰和不同价态钚、镎的 K_{ex}①

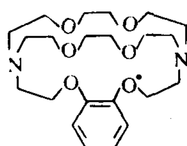
冠醚名称	HNO_3	U(Ⅵ)	Pu(Ⅳ)	Pu(Ⅵ)	Np(Ⅳ)	Np(Ⅴ)	Np(Ⅵ)
15-冠-5	0.0335	0.056	3.54	0.034	1.44	0.016	0.40
二苯并-18-冠-6	0.026	0.062	0.71	0.012	0.32	0.0069	0.034
二环己基-18-冠-6	0.500	0.72	2200	4.36	170	0.068	3.33
18-冠-6	0.0363	0.036	1.85	0.08	3.15	0.0047	0.13
二苯并-24-冠-8	0.025	0.067	0.88	0.068	0.32	0.0107	0.094
二环己基-24-冠-8	0.616	0.516	2230	6.18	186	0.047	3.5

① Pu(Ⅲ)实际上不被萃取。

表 2-74 稀释剂对各种穴醚萃取 Na^{+} 的影响[4]

稀释剂	介电常数	E/%			
		[2,2,2B]①	[2,2,2]	[2,2,1]	[2,1,1]
硝基苯	34.8	99.8	99.8	99.5	89.4
硝基甲烷	35.8	82.5	70.3	88.6	0.7
邻二氯苯	9.93	55.9	40.3	64.8	14.3
三氯甲烷	4.9	4.3	4.8	44.2	1.3
环己酮	18.2	1.0	2.4	2.2	1.4
苯	2.28	0	0	0	—

① [2,2,2B]结构式为



第六节 元素和离子的溶剂萃取分离法

表 2-75～表 2-77 列出元素和离子的溶剂萃取法及测定示例，以被测离子符号的字母次序排列。关于利用高分子胺的萃取，主要见本章表 2-52，此处仅列入少数常见的高分子胺萃取实例。

表 2-75 元素和离子的溶剂萃取分离法

符号说明：

Alamine 336-S 一般指 $N[CH_2(CH_2)_{6\sim10}CH_3]_3$

Aliquat 336-S(或 336) 氯化三辛基甲基铵

Amberlite LA-1 *N*-十二烯(三烷基甲基)胺

Amberlite LA-2 *N*-月桂(三烷基甲基)胺

Amberlite XE-204 二(十二烯基)正丁胺

APDC 吡咯烷氨基二硫代甲酸钠(铵)

BAMBP 4-仲丁基-2-(α-甲基苄基)-萘酚

Bathocup 向红1,10-二氮菲(2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-二氮菲)

BPHA *N*-苯甲酰-*N*-苯胲

BuOH 丁醇

BuAc 乙酸丁酯

$C_5H_{11}Ac$ 乙酸戊酯

DDDC 二乙氨基二硫代甲酸二乙铵

DDTC 二乙基氨基二硫代甲酸(或其钠盐)

Dipy α,α′-联吡啶

DOPA 二辛基磷酸(磷酸二辛酯)

Dz 双硫腙

Et_2O 乙醚

EtOH 乙醇

EtAc 乙酸乙酯

GBHA 乙二醛双(2-羟基缩苯胺)

HMA-HMDTC 六亚甲基氨基二硫代甲酸六亚甲基铵

IBA 异丁胺

MIBK 甲基异丁基酮(异丁基甲基酮)

N-235 三烷基胺(主要为三辛胺)

Neocup 新亚铜试剂(2,9-二甲基-1,10-二氮菲)

Oxine 8-羟基喹啉

P-204 二(2-乙基己基)磷酸[或磷酸二(2-乙基己基)酯]

PAN 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚

PAR 4-(2-吡啶偶氮)间苯二酚

Phen 1,10-二氮菲(邻菲罗啉)

PMBP 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基吡唑酮

TBP 磷酸三丁酯

TFA 三氟乙酰丙酮

TIOA 三异辛胺

TLA 三月桂胺

TOA (或 TNOA) 三辛胺(或三正辛胺)

TTA 噻吩甲酰三氟丙酮

TOPO 三辛基氧膦

XO 二甲酚橙

Zeph 氯化十四烷基二甲基苄基铵

被测离子	被分离基体	溶剂体系	
		水相	有机相
Ac^{3+}	Ra		TTA-TBP+CCl_4
	Ra	pH5.5	0.25mol·L^{-1}TTA+苯
锕系		0.1mol·L^{-1} HCl 12mol·L^{-1} LiCl	TIOA+二甲苯
		(1～10)mol·$L^{-1}$$HNO_3$	TBP+CCl_4、芳烃
Ag^+	土壤和岩石	0.5mol·L^{-1} H_2SO_4	双硫腙铜+己烷
	纯硒和纯碲	EDTA,柠檬酸,氨水,pH=8～9	1,5-二-β-萘硫卡巴腙+$CHCl_3$
	土壤和岩石	稀 HNO_3	三异辛基硫代磷酸盐+苯
		氰化物	三辛基苄基铵氢氧+癸醇
		NaCN,0.1mol·L^{-1} NaOH,结晶紫	苯
	合金钢	4mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$	Dz+苯
	Pb	pH=4～5	Dz+CCl_4或 $CHCl_3$
	铅及铅的氧化物	抗坏血酸	Dz+CCl_4
		<4mol·$L^{-1}$$HClO_4$	
	Th	HNO_3-HF	Dz+CCl_4
	高纯铟①	在 pH=1.0～1.5	Dz+苯
	Pb、Cu、Au 精矿	4mol·L^{-1} H_2SO_4	Dz+苯
	矿石	0.1mol·L^{-1} EDTA,NaAc 至 pH=2～3	0.001% Dz
	Pb,Fe,Cu,Tl,Al,Zn,Mg,Co,Ca,Ni	邻氨基苯甲基-*N*,*N*′-二乙酸(掩蔽),二丁胺,水杨酸	MIBK
		HCl	Amberlite LA-1+二甲苯
	Cu,其他金属	EDTA,pH2;pH11.0,ClO_4^-	Dz+CCl_4
	淡水	pH=2.0～2.5	APDC MIBK
	岩石	(1～3)mol·L^{-1} HCl,三苯硫脲	$CHCl_3$

续表

被测离子	被分离基体	溶剂体系	
		水相	有机相
Ag^+	硫化矿	(0.75～1)mol·L^{-1} H_2SO_4 (NaBr)	二安替匹林甲烷+MIBK
	铜、镍、铝及其合金	pH8.5,DDTCNa	苯
Al^{3+}	铁,钢	pH=4～7	乙酰丙酮
	Be,Ca,Sr,Mg,Mn,稀土,Th,W	4-磺基苯甲酸,pH=5～6.6或8.5～11.5	1% Oxine+$CHCl_3$
	Ca,Cu,Fe,Sr,Y,Zr	pH5.5	0.02mol·L^{-1}TTA+苯
	Fe,Ni,Ti,V 等	Oxine,pH=5.0～9.0	苯或 $CHCl_3$
	Fe	喹啉	苯
	Ga,In	pH4	乙酰丙酮
	一价阳离子及某些二价阳离子	高氯丁酸	Et_2O
		苯甲酸钠+NH_4Ac,pH7	EtAc,BuOH 或 $C_5H_{11}OH$
		丁酸,NaCl,pH9.3～9.5	$CHCl_3$
		铜铁试剂+HCl,pH4.5	$CHCl_3$
		桑色素,酸性介质	$C_5H_{11}OH$
	Zn,Mn,Ni,Mg,Cr^{3+}	pH=5～7	0.10mol·L^{-1}TFA+$CHCl_3$;Oxine+$CHCl_3$
		pH=3～5	环烷酸+煤油-Et_2O
	Se	pH9.55	Oxine+苯
		氨性,Oxine	$CHCl_3$
		Oxine+乙酸溶液,pH=5.0～5.5	$CHCl_3$
	金属镁(Fe)	Oxine+乙酸缓冲液,pH=5.6～6.0	$CHCl_3$
		Phen,NH_2OH	
		pH=2.5～4.5(乙酸盐0.1mol·L^{-1}),铜铁试剂/MIBK	
Am^{3+}	金属	$(NH_4)_2S_2O_8$,Ag^+,90℃加热10min,冷却,NH_4OAc-HOAc	TTA+二甲苯
	Pu-Al 合金	6.5mol·$L^{-1}$$NO_3^-$,0.1mol·$L^{-1}$ H^+	TBP+烃
	镧系元素	1mol·L^{-1}乳酸,0.1mol·L^{-1}二乙三胺,五乙酸五钠,pH3	0.5mol·L^{-1}P-204+二异丙基苯
	稀土元素	5mol·$L^{-1}$$NH_4SCN$	Aliquat 336-S+二甲苯
		pH>3.5	0.2mol·L^{-1}TTA+苯
		HNO_3,饱和 NH_4NO_3	Et_2O
$As^{3+,5+}$	AS 化合物	6mol·L^{-1} HCl 或2.5mol·L^{-1} H_2SO_4,KI,$SnCl_2$,Zn	DDTC Ag+吡啶
	Se	10mol·L^{-1}HCl,DDTCNa	$CHCl_3$
	铸铁、非合金钢	pH4.4,EDTA,柠檬酸盐,APDC	$CHCl_3$
	黄铁矿	H_2SO_4,KI,Na_2SO_3	黄原酸钾+CCl_4
	Cu,Zn,Cr 削下薄片	1mol·L^{-1}HCl,5%钼酸钠	BuOH-Et_2O
	金属铋	KCl,KI	CCl_4
	Ge	KI,HCl	DDDC+$CHCl_3$
	药物	酸	DDTC-Ag+$CHCl_3$
	铸铁和碳钢	KI 或 HI,0.5mol·$L^{-1}$$TiCl_3$	苯
	Cu	HCl,H_2O_2,H_3PO_2	$CHCl_3$
	Ge	KI,HCl	CCl_4或苯
	Fe,Cu,Pb	KI,H_2SO_4或 HCl	苯,CCl_4或 MIBK
	Sb,Bi	(8～10)mol·L^{-1}HCl	苯
		6mol·L^{-1}HCl-1.5mol·L^{-1} $AlCl_3$	苯
		7mol·L^{-1}HBr 或(3～3.7)mol·L^{-1}HI	苯
		KBr,(7～8.5)mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$	CCl_4
	P,Si	抗坏血酸 DDTC-Na	$CHCl_3$①
		HCl	DDTC-Ag
	Sb^{3+},Se^{4+},Te^{4+}	(9～10)mol·L^{-1}HCl	苯或甲苯

续表

被测离子	被分离基体	溶剂体系	
		水相	有机相
$As^{3+,5+}$	Au^{3+},Fe^{3+}		
	In	钼酸铵,肼	异戊醇[3]
	水	$HCl(1+19)+(NH_4)_2MoO_4$	MLBK
	水	$2mol·L^{-1}HCl$,KI	$CHCl_3$
	钢,铁等	$(0.9\sim1.7)mol·L^{-1}HNO_3$,钼酸铵	MIBK
	尿	$pH=0\sim4$,$(NH_4)_2MoO_4$	MIBK
	Cu	$(NH_4)_2MoO_4$,$1.8mol·L^{-1}$ HNO_3	$BuOH-CHCl_3$
	Ge,P,Si	DDTC Na,pH=4~5.8	CCl_4,pH>8不能萃取
	As^{3+},当分离As^{5+}时	$(NH_4)_2MoO_4+H_2SO_4$	异-BuOH
		$(10.5\sim11)mol·L^{-1}HCl$	$CHCl_3$
		HCl或HI	CCl_4,$CHCl_3$,二氯乙醚,苯或异-丙醚
		Na_2MoO_4+HCl	BuOH
		$(NH_4)_2MoO_4+N_2H_4·H_2SO_4$	异戊醇
		$KI+Na_2S_2O_5+H_2SO_4$	$DDTC+CHCl_3$
Au^{3+}		pH1.1(HCl)六甲基磷酸三酰胺	CH_2Cl_2
	Cu	$1mol·L^{-1}HCl$	罗丹明B/$CHCl_3$
		Cl^-,$6mol·L^{-1}H_2SO_4$,丁基罗丹明B	苯
	Pb,Cu精矿	$(0.5\sim0.6)mol·L^{-1}HCl$,结晶紫	甲苯
	精矿	$0.02mol·L^{-1}HCl$,亚甲基蓝	$CHCl_3$
	Cu,Cu产品	$(6.0\sim6.5)mol·L^{-1}HCl$(或HBr)	$C_2H_4Cl_2$
	Te	二安替比林甲烷(Te的络合物用水从有机相中洗去)	
	电解液残渣	$6mol·L^{-1}HCl$,HNO_3	Et_2O
		$6mol·L^{-1}HCl$,0.3%NH_4Cl,罗丹明B	苯
	土壤	$0.5mol·L^{-1}HCl$,0.05%亮绿	EtOH+甲苯(5+95)
	硫化物矿	$1mol·L^{-1}HCl$,0.1%$FeCl_2$,0.1%亮绿	BuAc
		$0.5mol·L^{-1}$ HCl, $1mol·L^{-1}$ HNO_3,$(C_6H_5)_4AsC$	$CHCl_3$
		$1.75mol·L^{-1}HBr$	0.01 $mol·L^{-1}TOPO+CHCl_3$
		Na DDTC,pH8.5~9.5	TBP
		$0.25mol·L^{-1}$ H_2SO_4,抗坏血酸	亚化学计量$Zn(DDTC)_2+CHCl_3$
	高纯铅	$10mol·L^{-1}HCl$	亚化学计量$Cu(DDTC)_2+CHCl_3$
		LiCl,pH4.0	TTA+二甲苯
	地质物料	$3mol·L^{-1}HBr$	先用Et_2O后用异戊醇
	氰化物废液	HCl,$KMnO_4$,$3mol·L^{-1}HCl$	MIBK
		氰化物	氢氧化三辛基甲铵+癸醇
		$(0.1\sim0.5)mol·L^{-1}H_2SO_4$	$Dz+CHCl_3$
	低品位矿石	稀HCl(≈$0.1mol·L^{-1}$)	$Dz+CHCl_3$
	铂族金属,Fe	Ph_4AsCl,F^-	$CHCl_3$
		Cl^-	结晶紫或甲基紫+苯或甲苯
	矿物	Br_2,HCl	BuAc
	Pt,Pd	Cl^-	异戊醇
		$6mol·L^{-1}HCl$	聚氧乙烯乙二醇+CH_2Cl_2
		4%HCl	Et_2O或EtAc
		Br^-,pH=1~4	聚氧乙烯乙二醇+CH_2Cl_2
		$8mol·L^{-1}HNO_3$-$2mol·L^{-1}$ $LiNO_3$	$TBP+CCl_4$
		$8mol·L^{-1}HNO_3$	Et_2O
		对二甲氨亚苄基罗丹宁,$1mol·L^{-1}HNO_3$	苯+$CHCl_3$(1+3)

续表

被测离子	被分离基体	溶剂体系	
		水相	有机相
Au^{3+}		甲基紫,pH1	三氯乙烯
	镍阳极泥,粗铜,金矿	$1.5mol\cdot L^{-1}HCl$-$1.5mol\cdot L^{-1}$ $HNO_3(3:1)$	苯或甲苯,$C_5H_{11}Ac$ 或 i-$C_5H_{11}Ac$
	Bi,In,Mo,Fe,Zn	$6.9mol\cdot L^{-1}HI$	Et_2O
	淡水,岩石,矿物	HCl	MIBK
	矿物,岩石	pH=4~10(HCl)	TOA,2,6-二甲基庚-4-酮,$1mol\cdot L^{-1}HCl$
$B(BO_3^{3-})$	锆及锆合金	pH5.8(H_2SO_4)-5%HF,0.1%乙基紫	苯
	有机硼酸酯,硅硼酸盐玻璃	酸	2-乙基-1,3-己二醇+$CHCl_3$
		$0.25mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$,5%HF,放置30min,加亚甲基蓝	二氯乙烷
	NaOH,Si,GeO_2	H_2SO_4,NH_4F,孔雀绿	苯
	钢	HF,甲基紫	三氯乙烯
	(纳克量)	姜黄,H_2SO_4-HAc	环己酮+苯酚
	岩石,土壤,植物	pH=5~6,结晶紫,甲硅酸	苯
	含 Nb、Ta 的钢	亚甲蓝($0.001mol\cdot L^{-1}$)	二氯乙烷
	铝合金	已二安替匹林甲烷,$0.5mol\cdot L^{-1}$ H_2SO_4,HF	$CHCl_3$+石油醚
	BeO,Ti,Zr	HF,亮绿	苯
	铀,铁,钢	HF,H_2SO_4	亚甲基蓝+CH_2Cl_2
		NaF,H_2SO_4	结晶紫+苯
		HF,H_2SO_4,氢氧化四丁基铵	MIBK
		HCl	异戊醇
	F^-	$AlCl_3$+HCl	Et_2O
	Si	H_2SO_4,pH=2~3	CH_3OH+异丙醚
	Si	NH_4HF_2+HF,H_2O_2	$0.01mol\cdot L^{-1}(C_6H_5)_4AsCl$+$CHCl_3$
	Si	亚甲基蓝+HF	二氯乙烷
	Si	$(C_6H_5)_4AsCl$,NH_4F 或 HF	$CHCl_3$
Ba^{2+}		甲基紫+HF,pH3.4	苯
		pH4~5,(0.1~0.2)$mol\cdot L^{-1}$焦儿茶酚	1%溴四苯基锑-CH_2Cl_2
		pH>10,Oxine	丁胺-氯化
		碱性	TTA-TBP/CCl_4(或 MIBK)
Be^{2+}	岩石	EDTA,稀 HCl,乙酰丙酮	CCl_4
	Fe,Co,Zn	EDTA pH=1~1.5	TFA+$CHCl_3$或苯
	杂质	EDTA,$4mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$	2-乙基己酸+煤油
	矿物	15%EDTA 二钠,乙酰丙酮,pH=6~8	CCl_4
	Al,Cu	pH=5~7,乙酰丙酮	MIBK
	陨石	氨性溶液,EDTA,$Na_2S_2O_4$	乙酰丙酮+$CHCl_3$
	铁和钢	pH=7.0~7.5,EDTA,NaCl	乙酰丙酮+$CHCl_3$或 CCl_4
		HCl 或 HF	P-204+煤油
	Cu,黄铜	氨水,KCN	Dz+$CHCl_3$
	Te	pH4	Dz+$CHCl_3$
		$0.14mol\cdot L^{-1}NaI$	Dz+i-$C_5H_{11}Ac$
	不锈钢,钼	pH=7~10,氰化物	Dz+$CHCl_3$
	铁合金	柠檬酸盐	
	Pb,Cu,Cd,Co,Cr,Mn,Ca,Mg,Al,Ni 等	pH=1.8~2.4二丁基胂酸	$CHCl_3$
	Cu,Fe	$0.5\sim2mol\cdot L^{-1}HCl$	$0.1mol\cdot L^{-1}C_8H_{17}NH_2$+$CHCl_3$
	铁和钢	10%KI	异戊醇
	Pb,Cd,Zn,Mg	KI,己内酰胺	$CHCl_3$
	Fe,Cu	HNO_3	
	Al	2-甲基-8-羟基喹啉	$CHCl_3$

续表

被测离子	被分离基体	溶剂体系	
		水相	有机相
Be^{2+}		pH8.0	
	Al,Cu,Fe	丁酸,EDTA,KCl pH=9.3~9.5	$CHCl_3$
	Al,Sr,Y	pH=6~7	0.02mol·L^{-1}TTA+苯
	Al,Zn	pH2	乙酰丙酮
	二价阳离子,青铜中的元素	乙酰丙酮,EDTA	CCl_4
	许多元素	7mol·$L^{-1}$$NH_4SCN$,0.5mol·$L^{-1}$HCl	Et_2O,或0.2mol·L^{-1}TBP-己烷
	混合的核裂变产物	乙酰丙酮,EDTA	$CHCl_3$
	岩石	pH=7.0~7.5	丙酰丙酮,$CHCl_3$
	Ag,Al,Ba,Bi,Ca,Cd,Co,Cr,Cu,Fe,Ga,In,Mg,Na,Ni,Pb,Sb,Sn,Te,Ti,Tl,V,Zn	乙酸钠,4mol·L^{-1}HCl	$CHCl_3$
		pH3,0.05mol·L^{-1}铜铁试剂	$CHCl_3$
Bi^{3+}	As^{3+},Co,Cr,Hg,Ni,Sb,Sn^{4+},Zn	安替比林	$CHCl_3$
	Co,Ni	pH=4.0~5.2	1%Oxine+$CHCl_3$
	Nb,V	DDTCNa,酒石酸盐,CN^-,pH=11~12	$CHCl_3$
	Nd,Pr	1mol·$L^{-1}$$HNO_3$	DDDC+$CHCl_3$
	Pb	pH11	Dz+$CHCl_3$
	Pb	pH>2	0.25mol·L^{-1}TTA+苯
	Pb,Sn	HNO_3,pH1	硫脲+$CHCl_3$
	U	OAC^-,pH=5.5~6.0	DDDC+$CHCl_3$
	Pb	先在0.5mol·$L^{-1}$$HNO_3$萃去大部分$Bi^{3+}$,再调至pH≈1,萃取	20% P204+庚烷①
	生铁,钢	DDT CNa Dz	CCl_4
	钢、铁	2.3mol·L^{-1}HCl,KI,抗坏血酸	MIBK
	铸铁,Sb	稀H_2SO_4,柠檬酸钠,硫脲,KI	$C_5H_{11}OAc$
	Zn,Sn^{4+},In,Pb	0.05mol·L^{-1}HBr,HNO_3	Amberlite LA1或TOA+二甲苯
	镍合金	HCl+HNO_3+KI+抗坏血酸	MIBK
	As,Cu,Fe,Ni,Pb,Zn	HI(Bi+I=1+38)	环己酮
	金属Te	pH10,KCN,0.0025mol·L^{-1}Mg-EDTA	Dz+CCl_4
	As	(0.1~0.2)mol·$L^{-1}$$HNO_3$	0.05mol·L^{-1}硫代酰替苯胺+$CHCl_3$
	Fe,Cu,As,Ni,Zn,Pb	碘化物溶液	环己酮
	Cu,钢、轻合金	HCl,H_3PO_4,三丁胺	CH_2Cl_2
	冶金产品	DDTC-Na	BuOH或$C_5H_{11}OH$
		铜铁试剂,HCl或H_2SO_4	甲苯或甲乙酮
		DDTC-Na,pH=1~10	$CHCl_3$
Bi^{3+},In^{3+}	As,Co,Cr,Cu,Ga,Mn,Ni,Sb,Se,Te,Tl,Zn	0.5mol·$L^{-1}$$HNO_3$	P-204+CCl_4
Br^-	Cl,I	(1) H_2SO_4,$KMnO_4$,萃取 (2) 在有机相中加各为(3.6~10)mol·L^{-1}的$Hg(NO_3)_2$-KI,$Hg(SCN)_2$,二苯卡巴腙	CCl_4
	Cl	$KBrO_3$,H_2SO_4,二异丁烯	石油醚
	Cl,U	$KMnO_4$,HNO_3	CCl_4
Ca^{2+}	硅	pH约7	0.3%PMBP+异戊醇+苯(1+1)②
	钢铁	(0.18~2)mol·L^{-1}NaOH	偶氮氧化偶氮BN+TBP+环己烷
	碱金属卤化物	NH_4OH	Oxine+BuOH
	纯铁	pH12.5,GBHA	BuOH
	铍化合物		偶氮氧化偶氮BN+CCl_4+TBP
	U		GBHA+$CHCl_3$
	钡化合物	0.5mol·L^{-1}NaOH	偶氮氧化偶氮BN+TBP+CCl_4

续表

被测离子	被分离基体	溶剂体系	
		水相	有机相
Ca^{2+}	钢铁		苦酮酸+TBP+环己烷®
	Sr^{90}	乙酸盐 pH2.7	P-204+AmSCO 有机稀释剂+2-乙基己醇
		Oxine,pH12.5	MIBK
	Mg	KOH	GBHA+$C_5H_{11}OH$ 或 *i*-BuOH
	Ba,Sr	无水硝酸盐残渣	无水乙醇和无水乙醚(1:1)丙酮或乙二醇的单丁醚
	一价离子	过氟辛酸	Et_2O
		丁基溶纤剂,pH13	3%Oxine+$CHCl_3$
		pH8.2	0.5mol·L^{-1}TTA+苯
	铝及铝盐	pH11	Oxine+MIBK
	淡水	pH2.8	APDC+MIBK
	铁矿石	(0.2～0.5)mol·L^{-1}NaOH	$CHCl_3$+二氯乙烷
		GBHA,Zeph	(1+3)
Cd^{2+}	高至10^7倍的[Zn]		O,O′二乙基二硫代磷酸+CCl_4
	Zn,Co,Cr,Al,Mn,Fe,Mg	(0～5)mol·$L^{-1}HNO_3$,二苯基二硫代磷酸	$CHCl_3$
		稀 HAc	0.1mol·L^{-1}TFA,0.4mol·L^{-1} IBA+$CHCl_3$
	Al	碱性介质,KCN	Dz+$CHCl_3$
	铸铁	pH=10.4～10.6,氰化物,NH_2OH,酒石酸盐,甲醛	Dz+$CHCl_3$
	Zn	0.1mol·L^{-1}KI,H_2SO_4,结晶紫	异丙醚
		HBr(2.16)	Amberlite LA-1+二甲苯
	Zn	0.1mol·L^{-1}KI pH3	Amberlite LA-1+二甲苯
	铝及铝铀合金	pH=8.5～9.0,DDTCNa	$CHCl_3$
	锆及其合金	pH=8～10	Dz+$CHCl_3$
	锌合金	3mol·$L^{-1}H_2SO_4$,KI	MIBK
	淡水	pH=3.0～3.5	APDC+MIBK
		pH4.5	APDC+MIBK
		0.5mol·L^{-1}HBr	TOA+MIBK
	海水	pH7,DDTCNa	MIBK
		pH9.5,DDTCNa	MIBK
		pH9,DDTCNa	MIBK
	废水	pH=2.8～3.0	APDC+$CHCl_3$
		pH10	2-巯基苯并噻唑,乙酸丁酯
	硅酸盐矿物	pH4	APDC+MIBK
	水,土壤,粮食,蔬菜	0.1mol·$L^{-1}HNO_3$,1mol·L^{-1} KI	MIBK
	水	Phen,$HClO_4$,NH_4Ac,NH_2OH,HCl	硝基苯
	Al,Be,Fe,Ga,Mo,Zn	1.5mol·L^{-1}KI,0.75mol·L^{-1} H_2SO_4	Et_2O
	Bi,In,Mo,Zn	6.9mol·L^{-1}HI	Et_2O
	In,Th	KSCN,酒石酸+乙酸盐,pH5	吡啶+$CHCl_3$(1+20)
	Nb,V	DDTCNa,pH=11～12	$CHCl_3$
	Ni	2-巯基苯并噻唑,氨性溶液	$CHCl_3$
	Pb,Zn	柠檬酸钠,1mol·L^{-1}NaOH	Dz+CCl_4
	U	柠檬酸铵,HCl,NaOH	Dz+CCl_4
		DDTCNa,pH3	EtOAc
		酒石酸盐-CN^-+NH_2OH·HCl	Dz+CCl_4
Ce^{3+}	铸铁	(1+1)HNO_3	Et_2O
	金属镍	8mol·$L^{-1}HNO_3$,$NaBrO_3$	TBP
	钢	0.3mol·$L^{-1}H_2SO_4$,亚甲基蓝,2mol·L^{-1}KOH	苯
		H_2SO_4,6%铜铁试剂	$CHCl_3$

续表

被测离子	被分离基体	溶剂体系	
		水相	有机相
Ce^{3+}		0.5mol·$L^{-1}H_2SO_4$,0.3mol·$L^{-1}NaBrO_3$	0.5mol·L^{-1}TTA+二甲苯
	生物物料,海水,Fe,Ti		双(2-乙基己基)磷酸氢盐+正庚烷
	Pr^{144}	1mol·$L^{-1}NaBrO_3$,pH=5~6 乙酸盐缓冲液	20%乙酰丙酮+苯或$CCl_4$①
	核裂变产物	pH=2.7~3.0	TBP和TTA+苯
		2-甲基-8-羟基喹啉(丙酮溶液),苹果酸,pH10	CCl_4
		0.22mol·L^{-1}水杨酸钠	Et_2O,EtAc
		HOAc NH_4NO_3	
	Y	0.1mol·$L^{-1}HNO_3$	0.1mol·$L^{-1}(C_4H_9)_2HPO_4$+苯
	核裂变产物	HNO_3,6mol·$L^{-1}NH_4NO_3$	TBP
	Pr^{144}	$LiNO_3$,HNO_3	TOA+苯
	Al,Th,Zr及不锈钢	硝酸四丙基铵	硝基乙烷-正己烷(9+1)
	含铁物料	KCN,pH=9.9~10.5	3%Oxine+$CHCl_3$
	核裂变产物	9mol·$L^{-1}HNO_3$	MIBK
	核裂变产物	0.5mol·$L^{-1}H_2SO_4$	0.5mol·L^{-1}TTA+二甲苯
Cl^-		KBr,二苯卡巴腙,$AgNO_3$,HCHO	Dz+$CHCl_3$
$Cl^{7+}(ClO_4^-)$	Cl^-,ClO_3^-,$Cr_2O_7^{2-}$ CrO_4^{2-},NO_3^-,NO_2^-	pH=4.5~7.0,亮绿	苯
	F^-	结晶紫	苯或氯代苯
	ClO_3,NO_3^-,CN^-,PO_4^{3-}	1mol·L^{-1}NaCl或0.9mol·$L^{-1}Na_2SO_4$	$(C_6H_{13})_4NCo(NH_3)_2(NO_2)$+80%二甲苯+20%MIBK
		$Fe(Phen)_3^{2+}$,pH6	硝基苯
	ClO_4^-与ClO_3^-分离	水溶液	亮绿+苯,甲苯或二甲苯
		酸溶液,亚甲基蓝	CH_2ClCH_2Cl
Cm^{3+}	Pu-Au合金	6.5mol·$L^{-1}NO_3^-$,0.1mol·L^{-1} H^+	TBP+烃
	镧系元素	1mol·L^{-1}乳酸,0.1mol·L^{-1}二乙三胺五乙酸五钠,pH3	0.5mol·L^{-1}P-204+二异丙基苯
		pH3.5	0.2mol·L^{-1}TTA+苯
Co^{2+}	镍和镍铁	pH=3.0~3.7,DDTC-Na	CCl_4
	反应器冷却剂水	pH=5.0~5.5,DDTC-Na	苯
		柠檬酸铵,氨水,甲基黄原酸钾	$CHCl_3$
	Ni	$NaNO_2$,硼砂,2-糠偶酰单肟	$CHCl_3$
		0.1mol·L^{-1}NaAc,吡啶	乙酰丙酮+苯
		稀HAc	0.1mol·L^{-1}TFA
			0.4mol·L^{-1}IBA+$CHCl_3$
	高纯铁	pH=3~4,柠檬酸盐	$CHCl_3$
		H_2O_2,2-亚硝基-1-萘酚	
	铁、钢	HAc-NaAc,NH_4F,2-亚硝基-1-萘酚	$C_5H_{11}Ac$
	金属钼,钛硬材料	$Na_4P_2O_7$,硫脲,PAN,H_2O_2,pH=4.5~5.6	$CHCl_3$
		9mol·L^{-1}HCl	Amberlite LA-2+二甲苯
	辐射靶,锰	9mol·L^{-1}HCl	TOA+苯
	锰矿	NH_4SCN,$S_2O_3^2$及PO_4^{3-}	(3:1)Et_2O+$C_5H_{11}OH$
		pH=6~7	
	$ZnSO_4$溶液	pH5.2	1-亚硝基-2-萘酚+CCl_4
	银合金,Sr	pH=3~4,柠檬酸钠	1-亚硝基-2-萘酚+$CHCl_3$
	Ta,Pa	pH4,H_2O_2,柠檬酸盐	2-亚硝基-1-萘酚+$CHCl_3$
	金属镍	5mol·$L^{-1}NH_4SCN$,0.05mol·L^{-1}二安替比林甲烷(在0.5mol·L^{-1}HCl中)	$CHCl_3$
	钢,合金,许多元素	pH=6.6~6.8	巯基乙酸对酰替甲苯胺+CHCl,和异戊醇

续表

被测离子	被分离基体	溶剂体系	
		水相	有机相
Co^{2+}		pH8.0	邻氨基亚苯基乙二胺+苯
		无机酸,KSCN	20%TOA/CCl_4
	Fe^{3+}	$3mol\cdot L^{-1}$甲酸盐,pH=7～8.5	吡啶
	Fe,Zn	pH14	DDTC+CCl_4
		pH=4～10	DDTC+CCl_4
	U	碱性,柠檬酸铵	DDTC+CCl_4
		pH=7.3～8.2	MIBK, $CHCl_3$, EtOAc 或 $C_5H_{11}OAc$
		pH6,HAc-NH_4Ac	$0.15mol\cdot L^{-1}$TTA+丙酮
	Ni	HCl	TBP
	Ni	$8mol\cdot L^{-1}HCl$	Amberlite XE-204+二甲苯或TOA
		pH8.0	MIBK
	生物材料,合金	NH_4SCN,NH_4F	异戊醇或$(C_2H_5)_2O$或MIBK
	Ni	NH_4SCN	Amberlite LA-1+CCl_4或TOA
	Bi,Fe,Mo,U,V,W	$(C_4H_9)_3N$+HSCN,NaF+H_2SO_4	$C_5H_{11}OH$
	Cr,Fe^{3+},Ti,V	pH8	Dz+CCl_4
	Cu,Fe,Ni	3-甲氨基-5-亚硝基萘酚,pH=6～8	苯
	Cu,Fe,U	$0.05mol\cdot L^{-1}(C_6H_5)_4AsCl$	$CHCl_3$
		KSCN,NH_4F	
	Ni	pH1	乙酰丙酮+$CHCl_3$(1:1)
	Ni	$10mol\cdot L^{-1}HCl$	8%甲基二辛胺+三氯乙烯
	Ni	$4.5mol\cdot L^{-1}HCl$或$0.85mol\cdot L^{-1}$ $CaCl_2$	2-辛醇
	Ni	$8mol\cdot L^{-1}HCl$	*N*235/磺化煤油(+10%TBP)®
	土壤提取液	pH7;pH=2～8;DDTC-Na	Dz+乙酸戊酯,MIBK
	Ni	1-亚硝基-2-萘酚,pH=3～4	$CHCl_3$
	Ni	NH_4SCN	$C_5H_{11}OH+Et_2O$
	Th	PAN,pH=3～6	$CHCl_3$
	钢铁,镍,磁黄铁矿	$1mol\cdot L^{-1}$ α-糠偶酰单肟,NaF,pH=5～6	$CHCl_3$
		二安替比林甲烷的衍生物+NH_4SCN	$CHCl_3$
		2-亚硝基-1-萘酚,柠檬酸盐	*i*-$C_5H_{11}Ac$
		1-亚硝基-2-萘酚,柠檬酸碱金属盐	$CHCl_3$
		磷酸盐缓冲液,pH=4～7	0.025%肟亚胺双甲酮+异戊醇
		硼酸盐缓冲液,pH=6.3～7.6	5.8-喹啉二酮二肟+异戊醇
	淡水	pH7.0,DDTC-Na	MIBK
		pH2.8	APDC+MIBK
	海水	pH2.8	APDC+MIBK
		pH6	HMA-HMDTC(六次甲基氨基二硫代甲酸六次甲基铵)+乙酸乙酯
	盐水	pH=4～5	APPC+MIBK
	铝及铝-铀合金	pH=8.5～9.0,DDTC-Na	$CHCl_3$
	高纯铌、钽、钼及钨	pH3.25,NaSCN	二安替比林基甲烷,$CHCl_3$
	铝及铝合金等	pH6	Oxine+MIBK
		pH6(H_2SO_4)	*N*-325+二甲苯
Cr^{3+}	Cu,Fe,Ni,U	$1mol\cdot L^{-1}HCl$	己酮
	V	H_2O_2,H_2SO_4,pH1.7	EtAc
	V	<$3mol\cdot L^{-1}HCl$	MIBK
	淡水	pH7.0 DDTC-Na	MIBK
	海水	pH=6～7	乙酰丙酮+MIBK
		pH2.0,APDC	MIBK

续表

被测离子	被分离基体	溶剂体系	
		水相	有机相
Cr^{3+}	铝及铝合金等	$1mol \cdot L^{-1} H_2SO_4$,KBr	MIBK
	铝盐	$2mol \cdot L^{-1}$HCl	MIBK
CrO_4^{2-} (CrO_7^{2-})	天然水	二苯氨基脲,$(0.005 \sim 0.20) mol \cdot L^{-1} H_2SO_4$,$0.025 mol \cdot L^{-1}$ β-萘磺酸盐	异戊醇
	铼	二苯氨基脲	环己酮
		H_2SO_4	TBP+苯
		$(1 \sim 3) mol \cdot L^{-1}$HCl	MIBK
		酸性介质	甲基紫+苯
	Cr^{3+},V^{5+},Ti^{4+}	$(1 \sim 6) mol \cdot L^{-1}$HCl	Amberlite LA-1+二甲苯
		$0.05 mol \cdot L^{-1}$HCl 或 H_2SO_4,H_2O_2	1%氯化甲基三仲辛胺/$CHCl_3$或$0.01 mol \cdot L^{-1}$TNOA+苯
	Rh,K,Na	pH>12	MAMBP+煤油
		pH4,$1.5 mol \cdot L^{-1} Na^+$	DOPA+BAMBP+煤油(1+5)
		$0.07 mol \cdot L^{-1}$HI	$C_6H_5NO_2$
		$0.01 mol \cdot L^{-1} Ca(OH)_2$	二苦胺钙+硝基苯
		中性溶液,$Cr(NCS)_4$,$(C_6H_5NH_2)_2^-$	硝基苯
	某地碱性上层清液	碱性酒石酸盐溶液	4-仲丁基-2-(α-甲基苯)-苯酚+已烷
		$0.2 mol \cdot L^{-1} I_2$,NaI	硝基苯
	Rb	$0.06 mol \cdot L^{-1}$NaOH	0.05%TTA 或5,7-二溴-8-羟基喹啉+硝基苯
	核裂变产物	酸性介质,BiI_4^-	硝基苯
	核裂变产物	酸性介质	$NaB(C_6H_5)_4$+硝基苯
	陈化的反应器燃料	中性介质,EDTA	$NaB(C_6H_5)_4 + C_5H_{11}Ac$
	核裂变产物	pH12.2,EDTA,二苦胺的 Na,Li,Ca 或镁盐	硝基苯
	核裂变产物	pH12.3,酒石酸盐	4-氯-2-苄基苯酚+二异丙基苯
		I_3^-	CH_3NO_2-苯
		$0.4 mol \cdot L^{-1} KPF_6$	硝基甲烷
		$0.001 mol \cdot L^{-1} NaB(C_6H_5)_4$	硝基苯
		pH6.6	
Cu^{2+}	LiCl	pH10,DDTC-Na	CCl_4
	Pb,Cd,Zn,Sb,As,Bi,Tl,Mn,Te,Ni,Co,Fe	酒石酸铵,DDTC-Na	CCl_4
	铝合金,钢	$(0.3 \sim 0.7) mol \cdot L^{-1}$HCl DDTC-Na	异戊醇
	铵矾	EDTA 二钠,DDTC-Na	异戊醇
	高纯锌(Ni,Co,Fe 及一些 Bi,Tl)	pH4,柠檬酸铵	Zn(DDTC)+CCl_4
	铸铁,钢	稀 HCl,KH_2PO_4	Dz+CCl_4
	矿石	$0.01 mol \cdot L^{-1}$HCl	Dz+CCl_4
	Al,Zn	pH5	Dz+$CHCl_3$
	Nb,Ta	HF,pH4.5	Oxine+EtAc
		稀 HAc	$0.1 mol \cdot L^{-1}$TFA,$0.4 mol \cdot L^{-1}$IBA+$CHCl_3$
	Nb,Ta	抗坏血酸,$0.1 mol \cdot L^{-1}$HCl	6-甲基吡啶羧酸硫代酰胺+$C_5H_{11}OH$
	纯 Ga	酒石酸盐,pH=1.6~2.0	PAN+戊醇
		pH6.6,3,5-二甲基-吡唑,KSCN	$CHCl_3$
	Ga,As	NH_2OH,柠檬酸钠,pH=4~6,Neocup	$CHCl_3$
	Al	NH_2OH,pH=3~3.5,Neocup	$C_5H_{11}OH$
	纯铁	柠檬酸铵,pH6,Bathocup	$CHCl_3$
		NH_2OH,HCl	2,3,8,9-二苯并-4,7-二甲基-5,6-二氢-1,10-二氮菲+异戊醇
	56个阳离子	EDTA,pH=4~6,Neocup	$CHCl_3$

续表

被测离子	被分离基体	溶剂体系	
		水相	有机相
Cu^{2+}	高纯 Al,Si,Fe,Zn,Sn,Sb	碱性介质,DDTC-Na	$CHCl_3$
	铁酸盐,氧化物,炉渣,钢,丙烯腈-水系统	pH=2~4,DDTC-Na	$CHCl_3$
	钢,黑色合金	柠檬酸,EDTA	CCl_4
		pH8.2,DDTC-Na	Dz+石油溶剂
	Hg	$1mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$,40%KBr	二乙基二硫代磷酸镍+CCl_4
	Cd,Se,Sn,镀锌的 HCl,HNO_3电解液	HCl-HNO_3	二乙基氨基二硫代甲酸铅+$CHCl_3$
	Pt^{4+},Bk^{3+},Ir^{4+},Os^{8+},Pu^{4+},Pd^{2+}	50%$NH_2OH\cdot HCl$,50%NaAc,pH=4~5	8,8'-二喹啉二硫化物+$CHCl_3$
	Al,Zn,Mn,Ni,Mg,Cr^{3+}	pH=4~8	$0.10mol\cdot L^{-1}$TEA+$CHCl_3$
		磷酸缓冲液,pH12	10%丁醛肟+BuOH
		微酸性溶液,苯基-2-吡啶酮肟	$CHCl_3$
		$4mol\cdot L^{-1}HCl$	甲基二巯基硫代吡喃酮+$C_5H_{11}Ac$
	Al 合金,钢,Mg,植物灰	约$0.1mol\cdot L^{-1}$酸	1-苯基四唑-5-硫醇+$CHCl_3$
	铜溶液	NH_4SCN,$2mol\cdot L^{-1}NH_4F$,pH4.6,*N*-乙酰基新烟碱	$CHCl_3$
		$3mol\cdot L^{-1}$甲酸盐,pH=7~8.5	吡啶
	氯化铵	pH8,DDTC-Na	$CHCl_3$
	Zn,Cd,Fe,Mn	pH=4.5~5.0,EDTA,DDTC-Na	CCl_4或 $CHCl_3$
	Th,EDTA 木浆	pH9	DDTC+$C_2H_3Cl_3$
	电解镍	稀酸	DDTCPb+$CHCl_3$
	(痕量)	pH=4.8±0.2,乙酸盐	亚化学计量 Dz+CCl_4
	土壤,地质沉积物	柠檬酸铵,$NH_2OH\cdot HCl$	Dz+苯
	Al,In,水,土壤,生物材料	$0.5mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$	二乙基二硫代磷酸镍+CCl_4
	纺织材料	Oxine,pH=5~7	$CHCl_3$
		pH3.5,聚氧化乙烯,乙二醇,糖精钠,NH_2OH	CH_2Cl_3
	钢铁	二苯基氨基二硫代甲酸锌[(0.1~0.3)$mol\cdot L^{-1}HClO_4$,HNO_3;(0.1~0.4)$mol\cdot L^{-1}HCl$;(0.05~0.25)$mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$)]	MIBK
	矿石	pH=2.8~3.5	Oxine+$CHCl_3$
		pH4.93,dipy	$CHCl_3$
	铜、镍盐	pH1	Dz+CCl_4
	钢,Ni、Co 合金	pH=5.5~7.0,柠檬酸盐,抗坏血酸	2,2'-联喹啉+戊醇
	电镀溶液	pH=5~6,NH_2OH	2,2'-联喹啉+异戊醇
	电镀溶液	pH=4~11,4,4'-二苯-6,6'-二甲基-2,2'-二喹啉	异戊醇
	植物灰,食物	pH5,柠檬酸盐,NH_2OH,Neocup(乙醇溶液)	己醇或 $CHCl_3$
	Th,高纯金	pH=4~6,柠檬酸铵	$CHCl_3$
	金属铀及其化合物,U-Er 合金	NH_2OH,Neocup(乙醇溶液)	
	Nb,Ta,W,Mo	pH5.5,H_3BO_3,抗坏血酸	Bathoup+$C_5H_{11}OH$
	Cr,Ni,Co,Fe	pH=1~6	1-苯基氨基硫脲+异戊醇;
	Si,Sb		1,4-二苯氨基硫脲+异戊醇;
			1-苯基-4-甲苯氨基硫脲+异戊醇
		抗坏血酸	三苯亚磷酸盐+CCl_4
	Fe,Pb,Cr,Co,Ni	pH=3~4	二乙基乙酸
	U	$(NH_4)_2CO_3$,吡啶,NH_2OH,KCl,KBr	$CHCl_3$
	铝合金	(0.2~1.2)$mol\cdot L^{-1}SCN^-$,pH=1~7	TBP+苯
	淡水	pH4.5	APDC+MIBK
	淡水	pH7.0,DDTC-Na	MIBK

续表

被测离子	被分离基体	溶剂体系	
		水相	有机相
Cu^{2+}	海水	pH2.8	APDC+MIBK
	海水	pH9,DDTC-Na	MIBK
	盐水	pH=3.0或4~5	APDC+MIBK
	废水	pH=2.8~3.0	APDC+$CHCl_3$
	植物,土壤等	≤6mol·L^{-1}HCl	APDC+MIBK 或 EtOAc
	纯铝,纯铁,生铁,普通钢等	pH=4.7~6.2(磷酸盐缓冲液),1,10-二氮菲,二氯四溴荧光素钾盐	$CHCl_3$
	Al,Co,Te,Mn,Ni	Ca-EDTA,pH6.5	1% Oxine+$CHCl_3$
	Bi,Cd,Co,Ni,Pb,Tl,Zn	Ca-EDTA,pH9	Dz+CCl_4
	Cd	乙酸盐+KCl,pH6	0.04mol·L^{-1}Oxine+$CHCl_3$
	Fe	KH_2PO_4	二苯卡巴腙+苯
		NH_4SCN+吡啶	$CHCl_3$
	Ni,Zn	pH2	乙酰丙酮
	贵金属	吡啶,HAc,CN^-,$P_2O_7^{4-}$	CCl_4
		DDTC 盐,EDTA	CCl_4
		DDTC-Na,EDTA+柠檬酸	$CHCl_3$
		DDTC-Cd,乙酸盐缓冲液,pH3.5	CCl_4
		H_2SO_4,DDTC-Na	CCl_4
		柠檬酸+NH_2OH,pH2	Dz+CCl_4
		8-巯基喹啉	C_6H_5Cl,$CHCl_3$或 $C_5H_{11}OAc$
		乙酸盐+NH_2OH	2,2′-联喹啉+正己醇
		pH=5~8	2-甲基-8-羟基喹啉+苯
Er^{3+}		pH≥8.3	0.02mol·L^{-1}5,7-二氯-8-羟基喹啉+$CHCl_3$
Eu^{3+}	Zn,Ca	pH<3.8	混合脂肪酸(C_7~C_9)+煤油
	La_2O_3	六亚甲基四胺,TTA,Phen pH=5~5.5	苯
	Er	(0.7~1.3)mol·$L^{-1}$$HNO_3$	1.5mol·L^{-1}二丁基磷酸+CCl_4
	稀土氧化物	氯化物溶液(pH4~5),六亚甲基四胺	TTA+苯
		酸性溶液,三苯基硅烷酸	$CHCl_3$
	稀土氧化物	6.5mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$,$Ta^{182}$	二异丁酮
		Ce(Ⅲ)-茜素络合宗螯合物	三苄胺+戊醇+仲丁醇混合液
	SO_4^{2-}	$[(C_6H_5)_4Sb]_2SO_4$,稀 H_2SO_4	CCl_4或 $CHCl_3$
Fe^{3+}	Al	KSCN,$(NH_4)_2SO_4$	TBP
	Al,Co,Cr,Cu,Mn,Ni,S,Ti,V^{4+},Zn	(7.75~8.0)mol·L^{-1}HCl	异丙醚
	Al,Co,Mg,Ni,Zn	pH1.0	乙酰丙酮+$CHCl_3$(1:1)
	Al,Co,Mn,Ni	HBr+NH_4Br	MIBK
	Al,Mg	1-亚硝基-2-萘酚/丙酮	$CHCl_3$
	Al,Mg,Pb,Zn,Al,Mn,Mo,Ni,Sn	安替比林,KSCN,HCl,pH=2.5~12.5	EtAc 1%Oxine+$CHCl_3$
	Al,Ti	8-羟基-2-甲基喹啉,pH5.3	$CHCl_3$
	Cu	Bathophen,NH_4SCN,KCN,NH_2OH	$CHCl_3$
	Cu,Ni,Zn	(5.5~7)mol·L^{-1}HCl	4-甲基-2-戊酮
	U	dipy,乙酸盐,NH_2OH,烷基磺酸钠,pH=3~6	$CHCl_3$
	一价离子	过氟辛酸	Et_2O
	一价及某些二价离子	过氟辛酸	Et_2O
		苯甲酸钠,pH7	EtAc,BuOH 或戊醇
		6mol·L^{-1}HCl	Et_2O
		>7mol·L^{-1}HCl	β,β′-二氯乙醚
		8mol·L^{-1}HCl	甲戊醇
		7-碘-8-羟基喹啉-5-磺酸钠	异戊醇

续表

被测离子	被分离基体	溶剂体系	
		水相	有机相
Fe^{3+}		三丁胺乙酸盐,pH4.7	
		KSCN+HCl	异丁醇
	高纯氧化钇	pH=1~5(Fe^{2+}:Phen:SCN 1:3:2)HAc-NaAc(pH3.0)	MIBK
		稀 H_2SO_4	2-巯基吡啶+$CHCl_3$
	VO_3^-,UO_2^{2+}	pH1,N-肉桂酰-N-苯胺	异戊醇
	Fe^{2+}	dipy,稀酸	乙酰丙酮+$CHCl_3$
		酸性溶液,三羟基黄酮(在二甲基亚砜中)	苯
	Mn,Ni,Co,Zn,Al,Mo,W,V,Ti,Th	pH4,桑色素	异戊醇
	^{54}Mn	8mol·L^{-1}HCl 2.7mol·L^{-1}HNO_3	$C_5H_{11}OH$ 或异丙醚
		>8mol·L^{-1}HCl	$(C_6H_5)_3ASO$+$CHCl_3$
		浓 NaCl,0.1mol·L^{-1},HCl $[(CH_3)_2N]_3PO$	CH_2Cl_2
	Cu,Bi	稀酸,KSCN,Zeph	$CHCl_3$
	高纯锡	dipy	苯+甲酚(1+1)
	纯试剂	含有 Phen 和 $NaClO_4$的缓冲的溶液(pH=4.0~5.5),照射1小时	$CHCl_3$
	$PbMoO_4$,Pu	Phen,NH_2OH,酒石酸盐,$NaClO_4$	$C_2H_4Cl_2$或 $C_6H_5NO_2$
	赤铁矿中的 Fe^{3+}	氩气氛中,Phen,$NaClO_4$,pH=4~5,柠檬酸	$CHCl_3$
	海水,Al 合金*	NH_2OH,Bathophen 或2,4,6-三吡啶-均三嗪	碳酸-1,3-亚丙基酯
	Te	NH_3-NH_4Cl,EDTA,KCN,pH10,Oxine(HAc 中)	$CHCl_3$
		pH=0.5~1.5	肉桂羟肟酸+$C_5H_{11}OH$
	水	10%NH_2OH,0.12%Phen,pH2.4,1%磺基丁二酸二辛酯	$CHCl_3$
		pH4.6,2,3,5,6-四-2-吡啶吡嗪,ClO_4^-	硝基苯
	Cu,Zn,Ni		Versatic 911(单叔基单羧酸)+煤油
			0.1mol·L^{-1}Oxine+$CHCl_3$
	Co	2mol·L^{-1}HCl	TOA+CCl_4
	Cu,Ni,Co	0.3mol·L^{-1}HCl	异戊醇+二甲苯(1+1);0.6mol·L^{-1}氯化苄基二甲基十八烷基铵
		(7~8)mol·L^{-1}HBr	Amberlite LA-1或 LA-2+二甲苯
	金属镍,高纯镍盐	20% NH_4SCN	TBP
		pH5,柠檬酸,三丁胺	$C_5H_{11}OH$
		pH4.9,乙酸缓冲液;(0.1~6)mol·L^{-1}HCl	铜铁试剂+$CHCl_3$或 TBP
		pH=4.3~10.0	1-亚硝基-2-萘酚+(EtAc+BuAc)
		2mol·L^{-1}HNO_3-9mol·L^{-1}NH_4NO_3	TTA+二甲苯
		水溶液	焦磷酸异丙酯+苯或磷酸二异丙酯+苯
		pH=1.6~2.0,8-氨基喹啉	苄醇+$CHCl_3$
		pH6.5,NaAc	2-(2-羟基-5-甲氧基-苯偶氮)-4-甲基噻唑+异戊醇
	Fe^{2+},Co,Cu,Ni,Cd	pH4.5,邻氨基苯甲酸,H_2O_2	戊醇及其他含氧溶剂
		pH=4~8,PAN 的甲醇溶液	苯
		pH=2.5~2.7	C_7~C_9脂肪酸+$CHCl_3$
	淡水	pH7.0,DDTC-Na	MIBK
	淡水	pH=3~6	8-羟基喹啉+MIBK

续表

被测离子	被分离基体	溶剂体系	
		水相	有机相
Fe^{3+}	海水	pH2.8	APDC+MIBK
	海水	pH6	HMA-HMDTC+EtAc
	盐水	pH=4～5	APDC+MIBK
	铝及铝铀合金	pH=11.5～12.0	2-甲基-8-羟基喹啉+$CHCl_3$
	铀及镍	$8mol\cdot L^{-1}HCl$	$C_5H_{11}Ac$
	Y_2O_3,Y_2O_3S	pH=3～4	APDC,MIBK
	铝及铝合金等	$6mol\cdot L^{-1}HCl$	MIBK
	铝及铝盐	pH4.5	Oxine+MIBK
	微量Al	$(5.5\sim6.0)mol\cdot L^{-1}HCl$	Et_2O
Fe^{2+}	In	pH3,NH_2OH,$NaClO_4$,Phen	硝基苯
	Mo	pH=3～4,NH_2OH,NH_4ClO_4,酒石酸盐,Bathophen的乙醇溶液	$CHCl_3$
	V,Cr,Ti,Nb,Ta,U金属W,合金化合物	pH=4～6,柠檬酸盐,$Na_2S_2O_4$,Bathophen的乙醇溶液	$CHCl_3$或$C_5H_{11}OH$
	Fe^{3+}	CO_2气氛,pH2.5磷酸盐缓冲液,Bathophen	乙酸异戊酯
	高纯铬	pH4,NH_2OH,Bathophen乙醇溶液	异戊醇
	高纯金	pH=4～5,NH_2OH,Bathophen乙醇溶液	异丙醇+异戊醇(1+1)
	许多元素	$(6\sim7)mol\cdot L^{-1}$ HCl	MIBK Et_2O或异戊醇
	巴比氏金属,Al合金,电镀槽,地下水	草酸pH2	MIBK
	Cr,Ti	$6mol\cdot L^{-1}HCl$	$CHCl_3$或$C_5H_{11}Ac$
	Al,Si,Ti,Hf	$5mol\cdot L^{-1}HCl$	Amberlite LA-1+二甲苯
	Th,Nb,Ta,Ni		三苄胺+$CHCl_3$
	U,Ru,Pd,Rh,Zr的合金	NH_4SCN	MIBK
	Pb,Cr,Co,Ni,Zn	pH≈4.5	二乙基乙酸
Ga^{3+}	金属Al,晶体管级Si	用铜铁试剂预萃取后及DDTC-Na,pH5.5	亚化学计量Oxine+$CHCl_3$
	Tl(Ⅰ),Ag,Pb,Hg,Be,Ca,Cd,La,Ce,Cr,Mo,Co,Ni,In,As	间二羟苯基醛甲酰腙,饱和$NaClO_4$,HCl,PAN	异戊醇 Et_2O
	钨矿	HCl,罗丹明B	Et_2O+苯
	As,Co,Cr,Cu,Mn,Ni,Sb,Se,Te,Tl,Zn	HCl+HNO_3	P-20+CCl_4
	铌合金	$5mol\cdot L^{-1}HBr$	Et_2O
	In	强酸	铜铁试剂+$CHCl_3$
	In,V,Th,Ti	pH=4～5,用稀HNO_3反洗	二丁基磷酸+BuOH或CCl_4
		pH=3～5	环烷酸+煤油+Et_2O
	铝土矿,高纯In	$6mol\cdot L^{-1}HCl$,$TiCl_3$	Et_2O
	Fe,Zn	$7mol\cdot L^{-1}HCl$	2%庚胺或辛胺+苯或煤油
	矿石	HNO_3,H_3PO_4,$6mol\cdot L^{-1}HCl$	$CHCl_3$
	Zn	HCl,罗丹明B	苯+BuAc
	In	$6mol\cdot L^{-1}HCl$,$TiCl_3$	苯+异丁基甲基酮
		罗丹明B或C	
	金属铝,铝土矿,阳极合金	$3.25mol\cdot L^{-1}HCl$,0.09%结晶紫,0.85%$NaNO_2$	苯+CH_3OH(1+1)
		$6mol\cdot L^{-1}HCl$,2%铜蓝(Cupric blue)	苯
	矿石	pH3.2	Oxine+$CHCl_3$
	Al,Zn,Pb,Sb,Cd,Bi,As,Fe,Cu,In,Ge	$6mol\cdot L^{-1}HCl$,$TiCl_3$,二安替比林甲烷	$CHCl_3$
		pH=3.6～5.0,PAN甲醇溶液	$CHCl_3$
	矿物	$6mol\cdot L^{-1}HCl$,$TiCl_3$,罗丹明B,丁基罗丹明B,胜利蓝B	苯+Et_2O,甲苯
		$6mol\cdot L^{-1}HCl$,NH_4SCN,甲基紫	苯或$CHCl_3$
	Al,In	pH1.2	乙酰丙酮

续表

被测离子	被分离基体	溶剂体系	
		水相	有机相
Ga^{3+}	Al,In	pH3.0	1% Oxine+$CHCl_3$
	Al,In,Sb,Tl,W 及其他	罗丹明 B,6mol·L^{-1}HCl	苯
	Fe	6.5mol·L^{-1}HCl,$TiCl_3$	异丙醚
	Al,Fe 基试样	6mol·L^{-1}HCl	MIBK
	硅酸岩	8-羟基-2-甲基喹啉,H_2NOH,乙酸盐,pH3.9	$CHCl_3$
		苯甲酸钠,pH7	EtAc,BuOH 或 $C_5H_{11}OH$
	Sb,Bi,Sn,Tl,Hg,Au,Fe,Cr,Mo,Y 等	(6~6.5)mol·L^{-1}HCl,$TiCl_3$,罗丹明6G	苯
Ge^{4+}	矿物,合金,灰尘非铁金属,冶炼的中间产物,矿石	9mol·L^{-1}HCl	CCl_4
	合成纤维	7.5mol·L^{-1}HCl	MIBK
		Cl^-或I^-,罗丹明6G	苯
		pH2.45,邻苯二酚,dipy	$CHCl_3$
		(8~11)mol·L^{-1}HCl	Amberlite LA-1+二甲苯
		>5mol·L^{-1}HI	苯
		7mol·L^{-1}HCl	*N*-十二(烷)基三烷基胺+二甲苯
	铜(特纯)	9mol·L^{-1}HCl	CCl_4
	Ag,Hg,Sb 等	HCl	苯,CCl_4等
		铜铁试剂,微酸性	MIBK
		$(NH_4)_2MoO_4$,H_2SO_4	异戊醇
Hf^{4+}		氟化物,酒石酸盐,pH=8~9	$CHCl_3$
		Oxine(丙酮中)	
	Ta,W,镧系元素	无机酸	连二磷酸四丁酯,焦磷酸四丁酯
	Zr	稀 H_2SO_4	磷酸二异戊基甲基酯(SCN^-存在下),二己基磷酸,二苯基磷酸或3-氨基辛烷+二甲苯
	Zr	NH_4SCN,$(NH_4)_2SO_4$,HCl	环己酮
	Zr	SCN^-	Et_2O 或 MIBK
		2mol·$L^{-1}$$HClO_4$	0.1mol·L^{-1}TTA+苯
		1mol·L^{-1}HCl	0.1mol·L^{-1}TOPO+环己烷
Hg^{2+}	Se	pH4,EDTA,KSCN	1,5-二-β-萘硫代卡贝松+$CHCl_3$
	Ag,Al,Ca,Cd,Cu	6mol·L^{-1}HCl	异戊醇
	许多金属	pH3,EDTA,4,4′-双(二甲胺)二苯甲硫酮	异-$C_5H_{11}OH$
		(0.2~0.3)mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$,KCl,双(4-甲基-苄基氨基苯基)安替比林甲醇	苯
		(0.2~0.3)mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$,KBr,4-二甲基氨基苯基安替比林甲醇	苯
	有机化合物	酒石酸,Cu$(Ac)_2$,用氨水调至pH=9~10,DDTC-Na	$CHCl_3$
	Au,Ag 铜合金材料	pH=4.5~5.0,溴化物	DDTC-Cu+$CHCl_3$
	硒,高纯 Bi,矿石	pH0	0.0003% Dz+CCl_4
	Zn,Pb,Bi	pH0.5	二-β-萘硫卡巴腙+$CHCl_3$
	Cu,Fe^{3+}	吡啶,草酰胺双-(苯腙)的酒精溶液	$CHCl_3$
	Fe^{3+}Al,Co,Ni	pH5,$(C_6H_5)_3SeCl$	CH_2Cl_2
	Mn^{2+},Cu	(3~6)mol·L^{-1}甲酸钠,pH=7~7.5	吡啶
	Se,Cu	pH5	Dz+$CHCl_3$或 CCl_4
	电解盐水	pH2	Dz+CCl_4
	煤	EDTA,Na_2SO_3	Dz+$CHCl_3$
	Cu,Bi,Zn,Cd	pH=3.5~4.5,EDTA	二-1-萘硫代卡巴腙+CCl_4
	Pb,Ni,Co	磷酸盐,pH=6.5~8	二苯卡巴腙+苯

续表

被测离子	被分离基体	溶剂体系	
		水相	有机相
Hg^{2+}		pH=6～7.5,PAN 甲醇溶液	$CHCl_3$
	Ag,Cu	NaCl+EDTA,pH1.5	$Dz+CCl_4$
	Al,Be,Fe,Mo,W	1.5mol·L^{-1}HI	Et_2O
	除 Ag,Bi,Cu,Pd,Tl^{3+}以外的元素	DDTC-Na,EDTA,pH11	CCl_4
	Cd,Cu,Fe,Mn,Ni,Pb,Zn	浓 HI($n_{Hg}:n_I=1:2$)	环己酮
	Cd,Cu,Pb,Zn	浓 HI($n_{Hg}:n_I=1:2.37～3.0$)	环己酮
	Bi,Cd,Cu,Fe	浓 HI($n_{Hg}:n_I=1:2.3～3.0$)	环己酮
	Mn,Ni,Pb,Zn	饱和 HgI_2,H_2SO_4,亚甲基蓝	$CHCl_3$
I^-			
	10^{-2}%Cl,2×10^{-4}%Br	0.05mol·$L^{-1}HNO_3$,$Hg(NO_3)_2$-KCl(各为2.5×10^{-4}mol·L^{-1})	二苯卡巴腙+苯
	饮水	—	CCl_4
	Cl,Br	H_3PO_4,$NaNO_2$	亮绿+甲苯
	Pb,Te	稀 HNO_3,H_2O_2	邻二甲苯
		pH=0.3～0.6,H_2SO_4	TBP−MIBK(1:1)
	灰尘	H_2SO_4,$K_2Cr_2O_7$	CCl_4
		pH=0.1～4.0,$NaNO_3$	$CHCl_3$及其他溶剂
		H_2SO_4	CCl_4
	Te	H_2O_2,0.2mol·L^{-1}HCl	TBP
	矿石	pH4,$NaNO_2$	苯
	岩石	(3～4.5)mol·$L^{-1}H_2SO_4$,AsO_4^{3-}(氧化剂)	苯
$(C_6H_5)_2I^+$		pH≈10,二苦胺	$CHCl_3$
In^{3+}	矿石、岩石	(2.9～5.8)mol·$L^{-1}H_2SO_4$-HBr(20%)	甲基异丙基甲酮
	Cu,Co,Zn,Fe	Zn,KCN,pH5.2	PAN+$CHCl_3$
		pH3,4-(2-吡啶偶氮)-1-苯酚	$CHCl_3$
	Ca,Mg,Al,Cd,Mn,Zn	5-(2-吡啶偶氮)-2-乙氨基对甲酚,pH3.16	异戊醇
		5-(2-吡啶偶氮)-4-乙氧基-2-(甲氨基)甲苯,pH5.87	异戊醇
	Ga	KI-H_2SO_4	Amberlite LA-1+二甲苯
	Sn	20%$Na_2C_4H_4O_6$	$CHCl_3$
		pH9,DDTC-NaKCN	
		1mol·L^{-1}氨水	2% Oxine+BuAc
	Sb,Bi	用 H_2SO_4使成微酸性,然后分别用草酸或 KI 反洗去 Sb 或 Bi	单或双辛基磷酸+$CHCl_3$
	In 化合物	1.5mol·L^{-1}KI-0.75mol·L^{-1} H_2SO_4	BuAc
	Cu,Pb,Bi,Zn	5mol·L^{-1}HBr	Et_2O
	铅锌产品	4.5mol·L^{-1}HBr 或1mol·L^{-1} HI	Et_2O
	Fe,Ni	(0.5～2.0)mol·L^{-1}HI	Et_2O
	矿石及铅、锌铜工业的中间产品	9mol·$L^{-1}H_2SO_4$,2mol·L^{-1} HBr,0.1%罗丹明6F,$TiCl_3$	苯
	Sb,Sn	(5～6)mol·L^{-1},H_2SO_4,BPHA	$CHCl_3$
	矿石	pH3.2	Oxine+$CHCl_3$
		pH=4～12	Oxine+$CHCl_3$
	Ge,V,As,Mo,W,Re,V	pH=4～12.5 KCN	8-巯基喹啉+甲苯
	Sn	5mol·$L^{-1}H_2SO_4$	异戊基磷酸或异戊基焦磷酸+苯或甲苯
	Zn,Cd,Cu,Pb,Co,Ni,Fe,Ac,Ga	pH<2	P-204+煤油
	辐射过的试样	pH≈7	乙酰丙酮
		10mol·L^{-1} HCl	TBP
	Zn	4mol·L^{-1} HBr	异丙醚
		5mol·L^{-1} HBr-亮绿,丙酮	苯

续表

被测离子	被分离基体	溶剂体系	
		水相	有机相
In^{3+}	锡石	$2mol\cdot L^{-1}$ HBr,罗丹明B	苯
	硅酸盐	$1mol\cdot L^{-1}$ HI	Et_2O
	硫化矿	$(2.5\sim3)mol\cdot L^{-1}$ H_2SO_4,KBr	MIBK
	Al	pH3.0	1% Oxine+$CHCl_3$
	Al,Be,Bi,Fe,Ga,Mo,W	$1.5mol\cdot L^{-1}$ KI,$0.75mol\cdot L^{-1}$ H_2SO_4	Et_2O
	Al,Ga	pH3	乙酰丙酮+$CHCl_3$(1+1)
	Al,Ga,Tl,Zn及其他许多元素	$(0.5\sim6)mol\cdot L^{-1}$ HBr	Et_2O或异丙醚
	Be	8-羟基-2-甲基喹啉,pH5.5	$CHCl_3$
	Cd	Oxine	$CHCl_3$
	Cu	CN^-+NH_3	Dz+$CHCl_3$
	Cu,Fe	DDTC-Na,NaCN,pH9.0	CCl_4
	Fe	HBr,$TiCl_3$	Et_2O
	Ga	$5mol\cdot L^{-1}$ HBr	Bu Ac
	Ga	$0.25mol\cdot L^{-1}$KI,$0.05mol\cdot L^{-1}$ H_2SO_4	环已酮
	Th	$0.5mol\cdot L^{-1}$ NaI,$1mol\cdot L^{-1}$ $HClO_4$	己酮
	核分裂产物	草酸,H_2O_2,$1mol\cdot L^{-1}$ H_2SO_4,$2.5mol\cdot L^{-1}(NH_4)_2SO_4$	$0.6mol\cdot L^{-1}$二丁基磷酸+正丁醚
	许多元素	$(2\sim3)mol\cdot L^{-1}$ NH_4SCN,$0.5mol\cdot L^{-1}$ HCl	Et_2O
		苯甲酸钠,pH7	EtAc,BuOH或$C_5H_{11}OH$
		邻苯二甲酸盐,pH=3.5~4.5	0.1% 5,7-二溴-8-羟基喹啉+$CHCl_3$
		pH=7.0~8.5	2-甲基-8羟基喹啉+苯
		罗丹明B,$2.5mol\cdot L^{-1}$ HBr	苯
	高纯铝	罗丹明B,$5mol\cdot L^{-1}$ HBr	i-$C_5H_{11}Ac$
	Zn,Cu,Pb,Ga	罗丹明6G,$0.25mol\cdot L^{-1}$ KBr	BnAc
	Sn,Al等	$(5\sim6)mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$	
$Ir^{3+,4+}$		pH4.8,EDTA,1% Oxine,(HAc溶液)100℃热8h	$CHCl_3$
		pH=6.0~6.8,1% 1-亚硝基-2-萘酚的HAc溶液,100℃热24h	$CHCl_3$
	Rh,Fe,Co,Ni	$0.1mol\cdot L^{-1}$ HCl	TIOA+稀释剂
		pH5.1,酒精水溶液	PAN+$CHCl_3$
	Rh	$(3\sim7)mol\cdot L^{-1}$ HCl,H_2O_2	TBP
K^+		二苦胺中性溶液	硝基苯
		I_3^-	硝基苯+苯
La^{3+}	Ce^{4+},Y	硼酸盐,水杨酸钠,茜素S,Oxine	BuOH
	Zr,Fe,Hf,Cd	DCTA,pH=1.8~2.2,氯膦偶氮酰替苯胺	BuOH
镧系元素	Ca^{2+}	NH_4NO_3,磺基水杨酸,用氨水调至pH=9~10,丁酸	$CHCl_3$
		$2.8mol\cdot L^{-1}$ $Al(NO_3)_3$;$(C_4N_9)_4N^+NO_3^-$	硝基乙烷
	其他稀土	pH>6,NH_4NO_3	$0.05mol\cdot L^{-1}$水杨酸+丁醇
		苯基羧酸(水杨酸,肉桂酸或3,5-二硝基苯甲酸)	$CHCl_3$或MIBK
		pH7	$0.1mol\cdot L^{-1}$-BPHA+$CHCl_3$
		pH8	5,7-二氯-8-羟基喹啉+$CHCl_3$
		乙酸盐缓冲液,pH5	$0.1mol\cdot L^{-1}$ TTA+己酮
	La与Nd分离	90%饱和稀土硝酸盐	正己醇
	La与Nd分离	SCN^-	正丁醇
	稀土分级	20% $LiNO_3$	Et_2O或正戊酮
		$(8\sim10)mol\cdot L^{-1}$ HNO_3,$NaNO_3$	TBP
	矿物,岩石	pH=4.8~5.5	1% PMBP+苯

续表

被测离子	被分离基体	溶剂体系	
		水相	有机相
镧系元素	轻重稀土分离	0.94mol·L^{-1} HNO_3	(0.3～0.4)mol·L^{-1} DBPA+CCl_4
	矿石	pH5.5	0.01mol·L^{-1} PMBP+苯
	Fe,Al,Ti 等	pH5.1 (HAc-NaAc 缓冲液)	0.01mol·L^{-1} PMBP+苯
	U	HCl	TTA+二甲苯(60℃)
	核分裂产物	HCl	P-204+甲苯
		酸溶液	PAN+Et_2O
		pH0.1,HNO_3,NH_4NO_3	TBP
		8mol·L^{-1} HNO_3,3mol·L^{-1} $LiNO_3$	TBP+CCl_4
	磷灰石	pH4.2	0.01mol·L^{-1} PMBP(苯+异戊醇)(4:1)
	伴生元素	pH5.5(HAc-NaAc)	0.5%PMBP+苯[9]
	大量镁,少量钙	pH6(5.5～8.2),0.05mol·L^{-1}水杨酸	10%TBP+CCl_4
	ThO_2	0.1mol·L^{-1} HNO_3	0.2mol·L^{-1} PMBP+$CHCl_3$
	Ni,Co,Mn,Cu,Zn,Cr,Al,Ti,Mo,P,Si	pH=5～5.7,15% NH_4SCN,6%磺基水杨酸	0.5% PMBP+苯
Li^+	Be	1mol·L^{-1} KOH 和 KF	0.1mol·L^{-1}二叔戊酰甲烷+Et_2O
	K,Na	Cl^-(在小量水中)	丙酮,EtOH-Et_2O,正-BuOH,$C_5H_{11}OH$ 或2-乙基1-己醇
		1mol·L^{-1} KOH	0.1mol·L^{-1}二叔戊酰甲烷+Et_2O
		I_3^-	CH_3NO_2+苯
Mg^{2+}	Pd,Al,Cu,Pd,Cd,Zn	氨水,KCN,$(NH_4)_2C_2O_4$,等体积的丁基溶纤剂,pH11.5,哌啶	Oxine+$CHCl_3$ 铬黑 T+$C_5H_{11}OH$ Oxine+$CHCl_3$
	Al 合金	pH=12.5～12.9,CN^-,酒石酸盐,甲醛肟	7-[-α-(邻-甲氧甲酰-苯胺基)苄基]-8-羧基喹啉+$CHCl_3$
	硅酸盐	pH11,丁胺	Oxine+$CHCl_3$
	铝及铝盐	pH11	Oxine+MIBK
	Ba,Ca,Sr	正丁胺,pH=10.5～13.6	0.1% Oxine+$CHCl_3$
	Ca	丁基溶纤剂,pH=10.0～10.2	3% Oxine+$CHCl_3$
Mn^{2+}	Al,Ni	$K_4Fe(CN)_6$,pH12.5	1% Oxine+$CHCl_3$
	Ce,U	DDTC-Na,柠檬酸盐 pH=7.5～8.0或8.2～8.6	$CHCl_3$
		4mol·L^{-1} NaOH	吡啶
		碱性,$(C_4H_5)_4AsCl$	$CHCl_3$
	生铁,钢	10mol·L^{-1} H_2SO_4(有 V 时,>1mol·L^{-1},有 Cr 时,>2.5mol·L^{-1}),1%$(C_6H_5)_4PCl$	$CHCl_3$或 $C_2H_4Cl_2$
	Mg(合金)	pH=3～4,DDTC-Na	CCl_4
	U,Al	pH=11.4～12.4	2-甲基-8-羟基喹啉+$CHCl_3$
	U,Al	pH=6.7～8	TTA+丙酮-苯
		pH=9～10,PAN 甲醇溶液	Et_2O 或 $CHCl_3$
	淡水	pH7,DDTC-Na	MIBK
	海水	pH6	HMA-HMDTC,EtOAc
	人体组织	pH=7.5～8.5,乙基黄原酸钾	MIBK
	铝矿石	pH12	2-甲基-8-羧基喹啉+$CHCl_3$
		0.1mol·L^{-1} H_2SO_4,二癸胺	苯[10]
		亚化学计量 Ph_3AsCl	$CHCl_3$
		HNO_3,$NaBiO_3$	$(C_6H_5)_4AsCl$+硝基苯,$CHCl_3$
	$CaCO_3$	pH6.3,KIO_3,$(C_6H_5)_4AsCl$	$CHCl_3$
MoO_4^{2-}	Ag,Al,As,Cr,Cu,Fe,Hg,Pb,Pu,Ti,Tl,U,Zn,Zr	6mol·L^{-1} HCl,0.4mol·L^{-1} HF	己酮

续表

被测离子	被分离基体	溶剂体系	
		水相	有机相
MoO_4^{2-}	Al, Ag, Ba, Bi, Ca, Co, Cr, Cu, Fe^{3+}, Mg, Mn^{2+}, Pb, Sb^{3+}	6mol·L^{-1} HCl	Et_2O
	Re	KSCN, $Hg_2(NO_3)_2$	Et_2O
	Ti, W 及钢的其他组分	KSCN, EDTA, NaF, HCl	$C_5H_{11}OH+CCl_4$
	U	KSCN, $NaNO_2$, $SnCl_2$	Et_2O+石油醚(2+1)
	U	甲苯-3,4-二硫醇 $N_2H_4·H_2SO_4$	CCl_4
	W	H_3PO_4, HCl	Et_2O
	W	巯基乙酸, KSCN, H_2SO_4	BuAc
	W	KSCN, NaF, $SnCl_2$	BuAc
	W	甲苯-3,4-二硫醇, H_3PO_4, 柠檬酸	石油醚
	W 及其他含铁物料	强酸	甲苯-3,4-二硫醇+$C_5H_{11}Ac$
	Zr	KSCN, 酸性溶液	BuAc
	Ag, Al, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, In, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Ti, V, Zn	王水	α-安息香酮肟+$CHCl_3$
	铁合金	EDTA, pH1.5	1%Oxine+$CHCl_3$
	含铁物料	3mol·L^{-1} H_2SO_4	乙酰丙酮-$CHCl_3$(1+1)
	W	2.4mol·L^{-1} HCl, 柠檬酸	甲苯二硫醇+BuAc
	金属 Nb	HF, HCl, 甲苯-3,4-二硫醇	CCl_4
	不锈钢	稀 HCl, 巯基乙酸	1-$C_5H_{11}OH$
	铜矿	稀 HCl	2-安息香肟+$CHCl_3$
	Fe^{3+}	pH2.2, 邻苯二酚-3-5-二磺酸、二苯胍氯化物	异戊醇+$CHCl_3$(1+1)
		(0.4～0.625) mol·L^{-1} H_2SO_4, $SnCl_2$, NaSCN, $(C_6H_5)_4AsCl$	CH_2ClCH_2Cl
	Ta, Ti, Nb, Zr, Hf, V, W	2mol·L^{-1} H_2SO_4, 2%柠檬酸	DDTC+$CHCl_3$
	钢	用 HCl 调至0.3mol·L^{-1}	2-巯基丙酸对酰替乙氧基苯胺+异戊醇-苯
	Cu	氰化物, pH=5.0～5.5	甲苯-3,4-二硫醇+$CHCl_3$
	土壤	对酸性土:草酸盐缓冲液, pH3.3; 对碳酸盐土:氨水; 1%～2%H_2SO_4	安息香酮肟+$CHCl_3$
	Re	NH_4Cl, Na_3PO_4	$C_5H_{11}Ac$
	钢和铁	H_2SO_4, 50%KSCN, 30%$SnCl_2$	异戊醇+CCl_4
	土壤和植物	HCl, NaF, $NaNO_3$, KSCN	异戊醇
		KSCN, $SnCl_2$, 氯化三辛铵	$CHCl_3$
	钢 W	2.5mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$, 0.10mol·$L^{-1}$KSCN, 0.20mol·$L^{-1}$$SnCl_2$ 柠檬酸	$C_5H_{11}Ac$
		pH2.2, EDTA 二钠, 氯化二苯胍	异戊醇+$CHCl_3$
	骨与牙齿	2mol·L^{-1}HCl	铜铁试剂+$CHCl_3$
	U, Be, Th, Zr, Ti	硫酸盐溶液	Oxine+$CHCl_3$
	W, As, Cr, U, Cd, Ni, Co, Fe, Ag	1mol·L^{-1}HCl, 8-巯基喹啉	$CHCl_3$
	W, Fe, Ni, Cr, V, Al, Co	甲基-3,4-二硫酚, NH_2OH	CCl_4
	矿物	$Na_2S_2O_3$, 酒石酸盐, 甲苯-3,4-二硫酚锌	i-$C_5H_{11}Ac$
	W	HCl, 柠檬酸	乙酰丙酮+$CHCl_3$
	核裂变产物	1mol·L^{-1}HCl	α-安息酮肟+$CHCl_3$
	W	pH=2～3, 硫酸盐	TOA+煤油
		1+1 HCl	0.5%硝酸试剂+$CHCl_3$
		氯化6,7-二羟基-2,4-二苯基苯并吡喃	$CHCl_3$
	岩石	6mol·L^{-1}HCl	TBP
	Fe	酸性介质, KSCN, $SnCl_2$	MIBK
	盐	KSCN, $SnCl_2$	Et_2O

续表

被测离子	被分离基体	溶剂体系	
		水相	有机相
MoO_4^{2-}	土壤和地质试样	HCl, NH_4SCN	MIBK
		HCl, $SnCl_2$, 氯化3,4-二苄基三苯磷	$CHCl_3$
		$8mol\cdot L^{-1}HNO_3$-$2mol\cdot L^{-1}$ $LiNO_3$	TBP+CCl_4
	淡水	pH=2.0~2.4	Oxine+MIBK
	生物材料	pH=1.5~2.5	APDC,甲基正戊酮
	硅酸盐矿物	pH1.0	Oxine+甲基正戊酮
	铀和镍	$8mol\cdot L^{-1}HCl$	$C_5H_{11}Ac$
	硅酸岩	α-安息香酮肟,≤$1.8mol\cdot L^{-1}$ HCl	$CHCl_3$
		$6mol\cdot L^{-1}HCl$	Et_2O
		DDTC-Na HCl	$CHCl_3$
		$1mol\cdot L^{-1}HCl$	$0.1mol\cdot L^{-1}$TOPO+环己烷
		乙基黄原酸钾,pH=1.11~1.56	$CHCl_3$,C_6H_5Cl 或甲苯
Mo^{3+}	Re^{4+}	HCl	$C_5H_{11}Ac$
Mo^{5+}	W,V,Re 及其他金属	H_2SO_4,NaSCN,结晶紫	苯
$N(NH_3)$	钢	在克达蒸馏液中加苯酚,NaOCl 及 NaCl 饱和液	BuOH
$N(NO_3^-)$		pH6.0,磷酸盐,结晶紫	氯苯
Na^+	Cs,K,Rb	ClO_4^-残渣	EtOH
	K	$PtCl_6^{2-}$残渣	EtOH
		I_3^-	硝基苯-苯
Nb^{5+}	Zr-Nb 合金	pH=10~10.5	Oxine+$CHCl_3$
	Mo,W	柠檬酸铵	Oxine+$CHCl_3$
	Zr	$(6\sim7.5)mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$	BPHA+$CHCl_3$
	大部分金属	$7mol\cdot L^{-1}HCl$,10%BuOH	TTA+二甲苯
	纯铁,Ti,Ta	$2mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$,萤光镓试剂	BuOH
	合金钢	酒石酸盐,抗坏血酸,EDTA 二钠,氯磺苯酚 C,$1.5mol\cdot L^{-1}HCl$,二苯胍氯化物	BuOH
	Mo	连苯三酚,溴化四丁铵	EtAc
	铀合金	KSCN,HCl,$SnCl_2$	Et_2O
	钢	抗坏血酸,KSCN,HCl	TBP+$CHCl_3$
	钢	KSCN,$(C_6H_5)AsCl$	$CHCl_3$+丙酮(9+2)
	纯铁	巯基乙酸,NH_4SCN	TOPO+C_6H_{12}
	Al,Ba,Bi,Ca,Cd,Co,Cr,Cu,Fe,Mg,Mn,Ni,Pb,Sb,Ti	浓 H_2SO_4	TBP+苯
	岩石	酒石酸,KSCN,$SnCl_2$,HCl	MIBK
	W 或 WO_3,各种金属	NaOH,丁二酮肟钠	Et_2O 或 $CHCl_3$
	1.5倍 Ta,100倍 Ti	pH=5或9~$10mol\cdot L^{-1}HCl$	四亚甲基氨基二硫代甲酸盐+$CHCl_3$
		$(7\sim8)mol\cdot L^{-1}HCl$,$NH_4SCN$	BPHA+$CHCl_3$
	Ta	pH=5.0~6.5,酒石酸溶液	*N*-苯甲酰-*N*-(邻甲苯)胺
		$9mol\cdot L^{-1}HCl$,$1mol\cdot L^{-1}SnCl_2$,$3mol\cdot L^{-1}KSCN$	CCl_4+Et_2O(2+1)
	Al,Ca,Cd,Co,Cr,Cu,In,Mn,Ra,Sc,Hf,V,Zn	$11mol\cdot L^{-1}HCl$	$C_5H_{11}Ac$
	Ta	HCl,5%H_3BO_3,$SnCl_2$,20% NH_4SCN	EtAc
	Fe,Mn,V,Sn,Al,Si,Ti	pH=1~4,酒石酸或草酸	TOA+煤油
		pH=4~5	DDTC+CCl_4或 EtOH
		$8.5\sim10mol\cdot L^{-1}HCl$	APDC+$CHCl_3$
	Al,Ca,Co,Cr,In,Mg,Mn,Ni,U,Zn	H_2SO_4,草酸和酒石酸混合物	铜铁试剂+$CHCl_3$
	Ta	柠檬酸	Oxine+$CHCl_3$

续表

被测离子	被分离基体	溶剂体系	
		水相	有机相
Nb^{5+}	Ta,Ti,Zr	2mol·$L^{-1}H_2SO_4$	萤光镓试剂+BuOH
		pH=2～5	乙酰丙酮+$CHCl_3$
		柠檬酸盐,四烷基铵盐连苯三酚(Ethoquad 18/25)	EtAc
		HF,3mol·$L^{-1}H_2SO_4$	TBP
	Ta	HF,HNO_3	TIOA
	矿石	10mol·L^{-1}HF-3mol·$L^{-1}H_2SO_4$	MIBK①
	Al,Fe,Ca,Mn,Sn,Ti,U,Zr	10mol·L^{-1}HF,2.2mol·L^{-1} NH_4F,6mol·$L^{-1}H_2SO_4$	MIBK
	Pa	6mol·L^{-1}HF,6mol·$L^{-1}H_2SO_4$	二异丁基甲醇
	Ta	浓 HCl	甲基二辛胺+二甲苯;三苄胺+($CHCl_3$或 CH_2Cl_2)
	核分裂产物	HF,H_2SO_4	TBP
	核分裂产物	草酸,1mol·$L^{-1}H_2SO_4$,2.5mol·$L^{-1}(NH_4)_2SO_4$	0.6mol·L^{-1}二丁基磷酸+正丁醚
Nd^{3+}		pH≥8.3	5,7-二氯-8-羟基喹啉+$CHCl_3$
Ni^{2+}	陨石	pH=8～8.5,DDTC-NH_4	$CHCl_3$
		酒石酸铵,氨水,甲基黄原酸钾	$CHCl_3$
		pH=7～8,吡啶	乙酰丙酮/$CHCl_3$;二乙基二硫代磷酸+$CHCl_3$
	银合金,Cr,合金钢,Ti	柠檬酸钠,NH_2OH·HCl 丁二酮肟的乙醇溶液,pH8	$CHCl_3$
	Cu	4-甲基镍肟	甲苯
	Co	pH=7～8,2,4-戊二酮二肟	$CHCl_3$
	Co	pH=5.5～8.8	Oxine+$CHCl_3$
	Zn,U	碱性介质,NH_2OH·HCl	丁二酮肟+$CHCl_3$,苯胺或吡啶
	Cu 合金	pH6.5,丁二酮肟乙醇溶液	$CHCl_3$
	Cu,Cr	pH=8.5～9.8,乙醇,丁二酮肟钠盐	$CHCl_3$
	工业废水	丁二酮肟,pH=8～9	$CHCl_3$
	In,Co,Cu	pH=8～11	α-苯偶酰二肟+$CHCl_3$
		pH=5.4～12.7,NaOAc 或氨水	1,2-环庚二酮二肟+$CHCl_3$
	Co	pH=5～6,KIO_3,$Na_4P_2O_7$	PAN+$CHCl_3$
	Al,Fe,Ti	DDTC-Na,pH2.2	$CHCl_3$或异戊醇
	Co	吡啶+KSCN,pH4.6	$CHCl_3$
	Co 及其他元素	丁二酮肟,KCN,碱性溶液	$CHCl_3$或 CCl_4
	Cr,Cu,Fe,Th,U	4-甲基-环己-1,2-二酮二肟,酒石酸盐,巯基乙酸,pH=5～5.5	甲苯
	Cu	镍肟,NH_3	苯
	Mn	pH=4.5～9.5	Oxine+$CHCl_3$
	Nb,Ta	邻苯二酚	正丁醇
	除 Co 外的元素	α-二苯乙二酮二肟,NH_3	$CHCl_3$
Np^{6+}	核分裂产物	硝酸铈铵	MIBK
	Al,Pb,核分裂产物	1mol·L^{-1}HCl,NH_2OH·HCl	TTA+二甲苯
	核分裂产物 Pu,Am,Cm,U,Th	(2～4)mol·$L^{-1}HNO_3$,用 HCl 反萃取	TIOA+二甲苯
	U,Pu,Fe 其他元素	2mol·$L^{-1}HNO_3$,4mol·L^{-1} NH_4NO_3	TBP+癸烷
	核分裂产物	0.2mol·$L^{-1}HNO_3$-$Ca(NO_3)_2$	Et_2O
	Am,Bk,Cf,Cm,Pu,U 核分裂产物	1mol·L^{-1}HCl	TTA+二甲苯
		(6～9)mol·$L^{-1}HNO_3$	Et_2O,MIBK 或二丁基二甘醇-乙醚
		饱和 NH_4NO_3+HNO_3	Et_2O
Os^{4+}	Pt,Rh	麻黄素,NaOH	CCl_4
	Ru	$(C_6H_5)_4AsCl$,浓 HCl	$CHCl_3$
		OsO_4的酸性溶液	CCl_4

续表

被测离子	被分离基体	溶剂体系	
		水相	有机相
Os^{4+}		均二苯硫脲	Et_2O
		$2mol \cdot L^{-1}HCl$,2-巯基苯并咪唑	BuOH-苯
	Ru,Ir,Pt	邻苯二酚	$CHCl_3$
	Ru	$(1\sim5)mol \cdot L^{-1}HCl$	二安替比林丙基甲烷+$CH_2CH_2Cl_2$
PO_4^{3-}	钢	稀 HNO_3,钼酸铵	异戊醇,Et_2O;BuOAc,$C_5H_{11}Ac$
	As,W,钢	pH<1,钼酸铵并加热(两者决定于含P%),冷却	BuAc
		0.05mol·L^{-1}钼酸盐,0.01mol·L^{-1} Oxine,1mol·L^{-1} HCl,加热至70℃1h,加12mol·L^{-1}HCl	乙酸丙酯
		钼酸铵,HCOONa-HCOOH,H_2SO_4,SnC_2O_4,NaF	二辛胺+$CHCl_3$-异戊醇(1+1)
		$(NH_4)_2MoO_4$,HCl	Et_2O 或 BuAc
	Al,Si,U	HCl-HNO_3,$(NH_4)_2MoO_4$	异丁醇,MIBK,BuAc,BuOH-$CHCl_3$
		N_2H_4,$(NH_4)_2MoO_4$	苯乙酮或3-甲基-1-丁醇
		Na_2MoO_4,HCl	BuOH-$CHCl_3$
	独居石矿	H_2SO_4	EtOH(用格利特抽提器)
		HCl,$CaCl_2$	异戊醇或异丁醇
	岩石,矿物等	1mol·L^{-1}HCl,钒钼酸铵	异戊醇
	As,Cr,Cu,Mn,Si,V	Na_2MoO_4或$(NH_4)_2MoO_4$	1-BuOH+$CHCl_3$
	Si	$(NH_4)_2MoO_4$	乙酰乙酸乙酯
	Si(大量)	$(NH_4)_2MoO_4$,1.2~1.5mol·L^{-1} HNO_3	正丁醇+$CHCl_3$(1+3)
	高纯硅	$(NH_4)_2MoO_4$,HNO_3(0.7mol·L^{-1})	EtAc
		$(NH_4)_2MoO_4$,1mol·L^{-1}HCl	1-辛醇
		Na_2MoO_4,$HClO_4$	异丁醇
		(碱性)藏红+$(NH_4)_2MoO_4$	苯乙酮
	钢铁等	(0.6~1.8)mol·$L^{-1}HNO_3$,钼酸铵	BuAc(或异丁醇,MIBK,Et_2O,EtAc)
	普通钢和低合金钢	(0.8~2.2)mol·$L^{-1}HNO_3$,钼酸铵,酒石酸钾钠(掩蔽As)	BuAc
Pa^{5+}	Ti,Zr,Th,U等	2.5mol·$L^{-1}H_2SO_4$,苯胂酸	异戊醇
	Th,U	1mol·L^{-1}HCl	Neocup+$CHCl_3$
	Nb,Ta,Zr,Al,Ni,Mn^{2+},Fe^{3+},稀土,Th	HCl,F^-	BPHA+$CHCl_3$
	Nb	2mol·L^{-1}HF-6mol·$L^{-1}H_2SO_4$	二异丁基甲醇
	Nb,Ti,Zr,Hf	H_2SO_4,HF,乙酸,H_2O_2	BPHA+苯
	Fe,U,Th,Hf	(3.5~4)mol·$L^{-1}H_2SO_4$,偶氮胂Ⅱ	异戊醇
		3.8mol·L^{-1}HCl	MIBK
	Al,Ba,Cr,Mg,Mn,Th,Ti,V	0.6mol·L^{-1}HF,8mol·L^{-1}HCl,饱和 $AlCl_3$	异丙醚
	Mn,Ti,U,Zr	铜铁试剂,(0.1~4)mol·$L^{-1}H^+$	苯,$CHCl_3$或 $C_5H_{11}Ac$
	Nb,Th	6mol·L^{-1}HCl	二异丁基甲醇
	Ti,Zn及许多其他元素	6mol·L^{-1}HCl,饱和 $MgCl_2$	β,β'-二氯乙醚
	Pa^{233}与Nb^{95}分离	草酸,6mol·L^{-1}HCl	二异丁基甲醇
	Pa^{4+}与Pa^{5+}分离	6mol·L^{-1}HCl	己酮,或 TBP+苯
	除Nb和Zr外的元素	4mol·$L^{-1}HNO_3$	0.4mol·L^{-1}TTA+苯
Pb^{2+}	花岗石	1mol·$L^{-1}HNO_3$,15%DDTC-Na	$CHCl_3$
	铀矿	pH1.5	0.001mol·L^{-1}DZ+CCl_4
	碱土金属离子	pH7	二苯亚胂酸+$CHCl_3$
	环保试样	5%HCl,NaI	异丙基甲基酮

续表

被测离子	被分离基体	溶剂体系	
		水相	有机相
Pb^{2+}	Te	$6mol\cdot L^{-1}$或$7mol\cdot L^{-1}HCl-0.5mol\cdot L^{-1}HNO_3$	MIBK
		pH14,酒石酸盐,氰化物,DDTC-Na	CCl_4
	锡基巴吡特合金	$1.5mol\cdot L^{-1}HCl$	Amberlite LA-1+二甲苯
		KI,H_2SO_4或 HCl	MIBK
	金属镍	$(0.5\sim1.5)mol\cdot L^{-1}HNO_3$, $0.1mol\cdot L^{-1}KI$	MIBK
	Bi,Tl	$1.5mol\cdot L^{-1}HCl$	DDDC+$CHCl_3$
	淡　水	pH=3.0～3.5	APDC+MIBK
		pH4.5	APDC+MIBK
		pH2.5	APDC+MIBK
	淡水,海水	pH2.8	APDC+MIBK
	海　水	pH9.5,DDTC	MIBK
		pH6	HMA-HMDTC+EtAc
	盐　水	pH=4～5	APDC+MIBK
	废　水	pH=2.8～3.0	APDC,$CHCl_3$
	尿	pH=1.5～4.5	APDC,甲基正戊酮
	尿	—	Dz+$CHCl_3$
	血	pH=9.0～9.5	Dz+$CHCl_3$
		pH=2.2～2.8	APDC,MIBK
	酒,啤酒	—	APDC+MIBK
	铝及铝铀合金	pH=8.5～9.0 DDTC-Na	$CHCl_3$
	金	pH=8～9 DDTC-Na	MIBK
	Y_2O_3,Y_2O_3S	pH=3～4	APDC,MIBK
	合金钢及铜合金等	5%HCl,KI	MIBK
	铝及铝合金等	$3mol\cdot L^{-1}H_3PO_4$,KI	MIBK
	氧化铁	pH10	Dz+MIBK
	水,土壤,粮食,蔬菜	$0.1mol\cdot L^{-1}HNO_3$,$1mol\cdot L^{-1}$ KI	MIBK
	电解镍	pH=0.5～3.0	HMA-HMDTC+$C_5H_{11}Ac$
	镍电解液	$(0.3\sim1.5)mol\cdot L^{-1}HBr$	5%*N*-235+二甲苯
	1价离子	过氟辛酸	Et_2O
		DDTC-Na,柠檬酸盐或酒石酸盐	$C_5H_{11}OH$+甲苯或 $CHCl_3$
		KI,5%,HCl	甲基异丙酮
		pH=8.4～12.3	Oxine+$CHCl_3$
		pH>4	$0.25mol\cdot L^{-1}$TTA+苯
Pd^{2+}	Co,Cu,Fe,Ir^{4+} Ni,Pt^{4+}	水杨醛,NH_2OH,弱酸性	苯
	Ir,Pt,Rh 大部分过渡元素	1%异丙基乙炔/甲醇,弱酸性	$CHCl_3$或 $C_5H_{11}Ac$
	金属银	酒石酸钠,DDTC-Na	MIBK
	Pt	硫脲,8-羟基喹啉	$CHCl_3$
		$1mol\cdot L^{-1}HCl$,巯基乙酸	BuOH+EtAc(1+1)
	铂族,Fe,Co,Ni	$(4\sim6)mol\cdot L^{-1}HCl$,$\beta$-巯基氢化肉桂酸异戊酯	苯
	铂族,大部分其他金属(除 Cu 外)	$2mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$,β-巯基-β-苯丙酰苯	$CHCl_3$
	铂族,许多其他金属	pH1,HCl-EDTA	乙二肟,($C_2H_4O_2N_2$)+$CHCl_3$
		稀 HAc	$0.1mol\cdot L^{-1}$TFA,$0.4mol\cdot L^{-1}$ IBA+$CHCl_3$
	高纯银	$1mol\cdot L^{-1}HNO_3$	二辛基硫化物+甲苯
	Pt,Tl,Cd,Sb,Bi,Pb,Ni,Zr,Fe,U,Ce	pH4	TTA+戊烷-2-酮
	Ag,Al,Au,Be,Bi,Ca,Cd,Co,Cr,Cu,Fe,Ga,In,Mg,Mn,Ni,Pb,Pt,Ti	$0.2mol\cdot L^{-1}HCl$	丁二酮肟+$CHCl_3$

续表

被测离子	被分离基体	溶剂体系	
		水相	有机相
Pd^{2+}		$Hg(NO_3)_2$ pH=4～6,异亚硝基乙酰丙酮	CCl_4
		0.1mol·L^{-1}HAc,掩蔽剂	异亚硝基苯乙酮+苯
	催化剂	2-皮考林醛喹啉腙,pH8	$CHCl_3$
	铂族大部分其他金属	稀 H_2SO_4,pH=1.5～2.0	吡啶-2-醛-2-喹啉腙+$CHCl_3$
	Co,Ni,Cu,Fe,Ag,Pt,Ir,Rh	稀 H_2SO_4,KCl,PAR	异丁醇
	Pt,Os,Ir,Ru,其他金属	pH=2.5～2.7,*N*-甲基-新烟碱-2-偶氮-α-萘酚	$CHCl_3$
	Rh,Ir,其他金属	KI	TBP
	Rh,Ir,其他金属	浓 HCl,1,4-噻嗯烷	CH_2Cl_2
	许多金属	酸性介质	二苄基氨荒酸+$CHCl_3$
		HCl	Dz+CCl_4
	Rh,Ir	pH1.5,1% Oxine/HAc,100℃热15min	$CHCl_3$
	Rh,Ir	2mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$,5,7-二溴-8-羟基喹啉(在丙酮中),100℃热15min	$CHCl_3$
	铁,钢	HCl,8-巯基喹啉	$CHCl_3$
	Rh^{3+},Ir^{4+},Os^{4+},Ru^{4+},Pt^{4+}	6mol·L^{-1}HCl,8-巯基喹啉	甲苯
		6mol·L^{-1}HCl	TTA+BuOH+苯乙酮
		2-吡啶醛肟	$CHCl_3$
	合金、金属	pH3.2±0.2(用0.5mol·L^{-1}氨水调节)	1.5%水杨醛肟+MIBK
	Pt,其他过渡金属	pH=1～4(HCl)	戊基乙炔或异丙基乙炔+CH_2Cl_2
	Rh,Fe,Cu,Ni	0.1mol·L^{-1}HCl	TIOA+稀释剂,吩硒嗪+苄醇
		H_2SO_4,$NaHSO_3$,KI	三苯胂+环己烷
	Cu,Rh,Pt,Fe	KSCN,HCl,$(C_6H_5)_4AsCl$	$CHCl_3$
	Rh	1mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$	丁二酮肟+$CHCl_3$
	Pt,Rh,Ir,Ru,Ni,Co,Cu,Fe	pH3.6,苯甲酰甲基乙二醛二肟乙醇溶液	$CHCl_3$
	Pt	8mol·L^{-1}HCl	二苄基红胺酸+CCl_4
		3mol·L^{-1}HCl	二-8-喹啉二硫化物
	Pt	稀 HCl	8-氨基喹啉
		弱酸溶液	PAN+$CHCl_3$
	Pt 族金属	(1～2)mol·L^{-1}HCl	2-巯基丙酸+$CHCl_3$
	Rh,Ir	6mol·L^{-1}HCl,NaI	TBP+己烷
		pH=8.0～8.4,NH_4SCN 或 NaI	吡啶+$CHCl_3$
	贵金属及其合金	pH=6.0～6.5,硫酸盐,吡啶	MIBK
		pH4,DDTC-Na	MIBK
Pm	Er	(0.7～13)mol·$L^{-1}$$HNO_3$	1.5mol·L^{-1}磷酸二丁酯+CCl_4
Po	Bi	7mol·L^{-1}HCl	TBP+二甲苯
	Bi,Pb	6mol·L^{-1}HCl	20% TBP+丁醚
	Pa	7mol·L^{-1}HCl	异丙酮
		H_2O_2,8mol·$L^{-1}$$HNO_3$	Et_2O,异丙醚,己酮或戊醇
		pH=0.2～5	Dz+$CHCl_3$
		pH=1.5～2.0	0.25mol·L^{-1} TTA+苯
Pt^{4+}		pH=3～12,8-巯基喹啉钠	$CHCl_3$
		5mol·L^{-1}HCl 和2mol·L^{-1} $AlCl_3$	异亚丙基丙酮
	Ir,Rh	KI	TBP
	Ag,Mn,Cu,Ni,Pb,Cr,La,Bi,Th,U^{6+}	1mol·$L^{-1}$$HNO_3$	TTA+苯
	Ag,Cu,Ni,Al,La	1mol·$L^{-1}$$HNO_3$,偶氮胂Ⅲ	$(C_6H_5CH_2)_3N$+BuOH
	Rh^{2+},Ir^{4+},Os^{4+},Ru^{4+}	pH=4～5,8-巯基喹啉钠	甲苯
		pH6	TTA+丁醇+甲乙酮

续表

被测离子	被分离基体	溶剂体系	
		水相	有机相
Pt^{4+}	Rh,Fe,Cu,Ni	0.1mol·L^{-1}HCl	三异丁胺+稀释剂
	Rh	2mol·L^{-1}HCl	0.05mol·$L^{-1}$$(C_8H_{17})_3N\cdot HCl$+甲苯
	Pd,Rh,Ir,Au,Ag	酸溶液,硫氰酸盐,三苯异丙基鏻盐	EtOAc
	Ir	氨基硫脲	$C_5H_{11}OAc$
	岩石	pH=0～0.5	Dz+MIBK
	矿石	3mol·L^{-1}HCl,KI	MIBK
	黄金属及其合金	HCl,$SnCl_2$	EtOAc
	Ir	SnCl,3mol·L^{-1}HCl	EtOAc 或 $C_5H_{11}OAc$
		$SnCl_2$,Br^-	Et_2O
Pu^{4+}	Al	$Al(NO_3)_3$,5mol·$L^{-1}$$HNO_3$	TBP
	Nb,Ru,Th,Zr 稀土,碱金属和碱土金属	4.8mol·L^{-1}HCl	5% TIOA+二甲苯
	核分裂产物	HNO_3或 HNO_3+$Ca(NO_3)_2$	MIBK
		pH4.5	乙酰丙酮+$CHCl_3$
		pH=2.5～4.5	肉桂酸+$C_5H_{11}OAc$
		DDTC-Na,pH_3	$C_5H_{11}OAc$
		HNO_3,饱和 NH_4NO_3	Et_2O
		pH=4～8	Oxine+$C_5H_{11}OAc$
		0.5mol·$L^{-1}$$HNO_3$	TTA+苯
		1mol·$L^{-1}$$HNO_3$,$NaNO_2$,$NH_2OH$	0.5mol·L^{-1}TTA+二甲苯
	Al,Ba,Be,Ca,Cd,Co,Cr,K,La,Mn,Na,Ni,Pb,Zr,Zn	pH=0～1(HCl)	铜铁试剂+$CHCl_3$和 Et_2O
	Ta,Ti,W,Zr	6mol·$L^{-1}$$HNO_3$	20% TOA+二甲苯
	照射过的燃料		三正十二胺+十二烷
	U 核裂变产物	1mol·$L^{-1}$$HNO_3$	10% Alamme 336+二丁基溶纤剂
	Am,Cm	HCl	MIBK
	U,Am,Np,核分裂产物	(1～6)mol·$L^{-1}$$HNO_3$,用 HCl 或 H_2SO_4反萃取	BPHA+$CHCl_3$
		(0.3～8)mol·$L^{-1}$$HNO_3$	MIBK 及其他酮
Rb^+		碱性酒石酸盐溶液	4-仲丁基-2(α-甲基苄基)+苯酚+己烷
		pH6.6	$(C_4H_5)_4BNa$+硝基乙烷
		I_3^-	硝基甲烷+苯
		$NaB(C_6H_5)_4$	硝基苯
Re^{7+}(ReO_4^-)	Mo,W,V,Se,As	碱性介质	喹啉或吡啶
	Mo,W	pH9,$(C_6H_5)_3SeCl$	$CHCl_3$
	Mo 矿	pH=8～9,亚甲基蓝	$CHCl_3$
	Mo	酒石酸盐,pH7,乙基紫	苯
	含有高浓度 Mo 的废水	pH12	Aliquat 336-S+$CHCl_3$
	Zn,In,Sb,Sn,Tl,Cd,Cu,Co,Mo,As	H_2SO_4	己醇
	溶液	$Fe(dipy)_2^{2+}$,pH6.3	硝基苯
	Cu,As,Fe	(1+1)HCl,O,O′-二乙基二硫代磷酸	苯
	钼矿及其他矿物	pH9,Oxine(HAc)溶液	$CHCl_3$
	矿物	pH8.5,$(C_6H_5)_4AsCl$	$CHCl_3$
		H_3PO_4或 H_2SO_4	丁基罗丹明 B+苯
	Mo	pH=3.5～5.0	甲基紫+甲苯
	Mo	(1+1)HCl,硝酸试剂	$CHCl_3$
	Mo	(4～6)mol·L^{-1}NaOH	吡啶
	W	碱性介质	季铵盐
	Mo	二苯乙(二酮)二肟,6mol·L^{-1} H_2SO_4	苄醇

续表

被测离子	被分离基体	溶剂体系	
		水相	有机相
Re^{7+}(ReO_4^-)	Mo	4-羟基-3-巯基甲苯，6mol·L^{-1} HCl	$CHCl_3$+异-BuOH
	Mo，W	$(C_6H_5)_4AsCl$，pH9	$CHCl_3$
Re^{4+}	Mo，W，V	0.01mol·L^{-1}α-糠偶酰二肟（丙酮溶液），$SnCl_2$，3.75mol·L^{-1}HCl	$CHCl_3$
Rh^{3+}	Ag，Cd，Ce，In，La，Nb，Sb，Sn，Te，U，Zr	NaOH	吡啶
		1-亚硝基-2-萘酚，弱酸性	苯
		TTA+丙酮，pH4.7	苯
		均二苯硫脲，酸性溶液	Et_2O
		$HClO_4$	TTA+$(CH_3)_2CO$-二甲苯
	Ir	pH5.1，PAN，热至沸1h	$CHCl_3$
		1mol·L^{-1}HCl，巯基乙酸	BuOH+EtAc(1+1)
		$SnBr_2$，HBr，42%$HClO_4$	异戊醇
	合金金属	8%，DDTC Na，pH8	MIBK
		pH4.5，1% Oxine(HAC 溶液)，100℃热8h	$CHCl_3$
		pH5.2，1% 2-甲基-8-羟基喹啉(HAC 溶液)，100℃热8h	$CHCl_3$
		pH4.4，5，7-二溴-8-羟基喹啉/丙酮，100℃热8h	$CHCl_3$
		甲酸盐，8-巯基喹啉钠	$CHCl_3$
	Ir，Pt，Pd	HCl，NaCl，H_2O_2	二安替比林丙基甲烷+$CH_2CH_2Cl_2$
	Ir	$SnBr_2$，$HClO_4$-HBr	异戊醇
Ru^{4+}	Zn-Mg 合金	H_2SO_4，Na_2SO_4，$NaIO_4$	CCl_4⑫
		HCl，二硫代邻苯二甲酰亚胺	$CHCl_3$
	核分裂产物	HCl，NaOCl，pH4	CCl_4
	核分裂产物	NaOCl 碱性溶液	吡啶+BuAc
	Os	RuO_4溶液	CCl_4
		均二苯硫脲，酸性溶液	Et_2O
S^{2-}		$NaClO_4$，对二甲胺基苯胺和 Fe^{3+}	$CHCl_3$
SO_3^{2-}或 S^{2-}		pH7.0，$Hg(NO_3)_2$，KBr，二苯卡贝松	苯
SCN^-		稀 H_2SO_4，亚甲基蓝	CH_2Cl_2
$Sb^{3+,5+}$	铁和钢	H_2SO_4，Ti^{3+}，NaI	苯
	As，Bi，Co，Cr，Cu，Ga，In，Mn，Ni，Se，Te，Tl，Zn	4.5mol·$L^{-1}H_2SO_4$	P-204+CCl_4
	铅	浓 HCl	异丙醚
	锑中的杂质，例如 Al，Bi，In，Cd，Ca，Co，As，Cu，Mn，Mg，Ni，Pb，Ag，Te，Cr，Zn	12mol·L^{-1}HCl	β，β'-二氯乙醚
	焊锡	6mol·L^{-1}HCl，孔雀绿	甲苯
	钢	6mol·L^{-1}HCl，六偏磷酸钠，亮绿	甲苯
	钢	6mol·L^{-1}HCl，六偏磷酸钠，NH_2OH，罗丹明 B	异丙醚
	铅的金属，氧化物及电池粉	溴水，0.5mol·$L^{-1}HNO_3$，甲基紫	苯
		pH=2～3，铜铁试剂	$CHCl_3$⑬
	Cu，Pb，Sn，As，Bi，Cd	硫脲，HCl，吡啶偶氮单乙胺基对甲酚	$CHCl_3$⑬
	Fe，非合金钢	pH8.6，EDTA-CN-柠檬酸溶液，APDC	$CHCl_3$
	Cu	3mol·L^{-1}HCl	EtAc
	无锡青铜	10%KI，1%二安替比林苯基甲烷	$CHCl_3$
	Cu	9mol·L^{-1}HCl，0.05mol·L^{-1} $Ce(SO_4)_3$，4，4'-双(二甲胺)3'-硝基二苯基安替比林甲醇	苯

续表

被测离子	被分离基体	溶剂体系	
		水相	有机相
$Sb^{3+,5+}$	空气和生物材料,银合金	$6mol\cdot L^{-1}HCl$,罗丹明 B	苯
	In-Zn,-Ga-基合金	1% $SnCl_2$,$11mol\cdot L^{-1}HCl$ 1% $NaNO_2$,0.2%亮绿	苯
	Mg 合金	DDTCNa	CCl_4
	TiO_2	$7mol\cdot L^{-1}HCl$	异丙醚
		$6mol\cdot L^{-1}HCl$,罗丹明 B,$NaNO_2$	$CCl_4+C_6H_5Cl$
		$6mol\cdot L^{-1}HCl$,$NaNO_2$	亮绿+甲苯
	As	铜铁试剂,H_2SO_4(1:9)	$CHCl_3$
	As^{3+},Bi,Co,Cr,Hg,Ni,Sn^{4+},Zn	安替吡啉	$CHCl_3$
	Bi,In,Mo,Te,Zn	$6.9mol\cdot L^{-1}HF$	Et_2O
	Cd,Cu,Fe,Ge,Pb,Sn,Te	草酸,柠檬酸盐,$(1\sim2)mol\cdot L^{-1}$ HCl	EtAc
	Pb	结晶紫,尿素,$SnCl_2$,$NaNO_2$,HCl	甲苯
	Pb,Sn	罗丹明 B	异丙醚
	Sb^{5+}和 Sb^{3+}分离	$(6.5\sim8.5)mol\cdot L^{-1}HCl$	异丙醚
	低合金钢及铁基合金	$1.5mol\cdot L^{-1}HCl$,KI,抗坏血酸	MIBK
		DDTC-Na,pH=4~9.5	CCl_4
		品红,柠檬酸钠,pH=1.0~1.2	$C_5H_{11}Ac$
		孔雀绿,柠檬酸钠,pH=0.6~1.2	$C_5H_{11}Ac$
	铀和镍	$8mol\cdot L^{-1}HCl$	$C_5H_{11}Ac$
	铜及其合金	$6mol\cdot L^{-1}HCl$	MIBK
	纯硅	$1.6mol\cdot L^{-1}HCl$,乙基紫	甲苯
Sc^{3+}	Tl,Ag,Pb,Hg,Be,Cd,Ca,La,Ce,Cr,Mn,Co,Ni,In,As	水杨醛乙酰腙,饱和 $NaClO_4$	异戊醇
	Be,Al,Y,La,Ce	pH1.5	TTA+苯
	Ca,Mg,Zn,Fe,Y,稀土元素	pH2.5,0.1%钍试剂,0.5%2-磺酸基-4-氯苯酚 R,二苯胍	$CHCl_3$+BuOH
	稀土及其他元素	pH1.5	TTA+苯
	Th,U	pH=5.0~5.5,酒石酸盐	TTA+二甲苯
	Th,稀土元素	$1mol\cdot L^{-1}NH_4SCN$	TBP+$CHCl_3$
	矿石	pH=1.5~2.0	TBP+$CHCl_3$(1+9)
	海水	pH=2~4	Oxine+BuOH
	Al,Ca,Mg,Na,稀土,Y	$6mol\cdot L^{-1}HCl$	TBP
	稀土,Y	pH1.5	$0.5mol\cdot L^{-1}$TTA+苯
	矿物	SCN^-	Et_2O
		苯甲酸钠,pH7	EtAc,BuOH 或 $C_5H_{11}OH$
		桑色素,酸性溶液	BuOH,戊醇或环己醇
		Oxine,pH=9.7~10.5	苯
	矿物	pH=8.0~8.5	Oxine+$CHCl_3$
		醌茜素,碱性溶液	异戊醇
SeO_3^{2-}	Cu,Fe,Te	3,3'-二氨基联苯胺,EDTA,pH=6~7	甲苯
	岩石	$9mol\cdot L^{-1}HBr+HF$	苯酚,苯
	冶金试样	pH=6~7,3,3'-二氨基联苯胺	二氯乙烷
	Te	pH=0~2,1,4-二苯硫均二氨基脲	$CHCl_3$
	高纯硫	H_2SO_4,抗坏血酸	苯
	淤渣,熔渣饼	$7.5mol\cdot L^{-1}HCl$,二异丙酮	$CHCl_3$
	HCl	HCOOH,EDTA,3,3'-二氨基联苯胺,暗处放置45min,氨水	甲苯
	高纯铜,黄铜	HNO_3-H_2SO_4,钼酸铵	$C_5H_{11}OH$
	高纯金属,钢	$2.5mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$,钼酸铵,HF,$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$,$SnCl_2$	异戊醇
		$3mol\cdot L^{-1}HCl$,钼酸铵,结晶紫	环己醇+$C_5H_{11}OH$(2+3)
	铜精矿	$7mol\cdot L^{-1}HCl$	甲乙酮+$CHCl_3$
	工业 H_2SO_4	邻苯二胺	甲苯

续表

被测离子	被分离基体	溶剂体系	
		水相	有机相
SeO_3^{2-}	钢	NH_2OH,HCl,HCOOH,柠檬酸,用氨水调至pH2.5,3,3′-二氨基联苯,HCl	二甲苯
	Te	(1～2)mol·L^{-1}HCl,1,2-二苯肼	$CHCl_3$
		HCl	Dz+CCl_4
		HCl	苯并咪唑硫醇+BuOH-$CHCl_3$
	S	HCl	TBP+CCl_4
		>9mol·L^{-1}HCl	Amberlite LA-1+二甲苯
	Te	pH6～8	3,3′-二氨基联苯胺+甲苯
		0.5mol·L^{-1}HCl	*N*-(巯基乙酰)对甲氧基苯胺或*N*-(巯基乙酰)对甲苯胺+BuOH-$CHCl_3$
		0.1mol·L^{-1}HCl,邻苯二胺,1,2或2,3-二氨基萘	萘烷
	Cu,Fe,Te	3,3′-二氨基联苯胺,EDTA,pH=6～7	甲苯
Si^{4+}	Ni	$(NH_4)_2MoO_4$,稀HNO_3	$C_5H_{11}OH$
Sm^{3+}	稀土氧化物	氯化物水溶液(pH=4～5),六亚甲基四胺,TTA(乙醇中)	苯
Sn^{4+}	矿石	pH5.5,酒石酸盐,DDTC-Na	$CHCl_3$
		0.2mol·L^{-1}氯化物,pH1,5,7-二氯-8-羟基喹啉	CCl_4
	金属和合金	4.5mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$,NaI,$H_2SO_4$	苯
	银合金	H_2SO_4,DDTC-Na	$CHCl_3$
	Fe,非合金钢	pH=4.5～4.8,APDC	$CHCl_3$
	钢和铸铁	0.5mol·L^{-1}HCl,KSCN	MIBK
	合金	3.4mol·L^{-1}HCl,H_2O_2,罗丹明B	EtAc
		1mol·L^{-1}HCl,0.1%茜素紫(乙醇溶液)	异戊醇
	Sn,Sb,Pb合金	pH1.5	Dz+$C_5H_{11}OH$
		1.2mol·L^{-1}HCl-4mol·L^{-1} KI	碘乙烷
	核反应器	pH0.85,20% NH_4Cl,Oxine	$CHCl_3$
		茜素(在1mol·L^{-1}HCl中)	环己酮+EtAc
	Ag,Bi,Cd,Co,Cr,Ga,K,Mn,Ni,Os,Te,Ti,U,Zr	(1.2～4.6)mol·L^{-1}HF	Et_2O
	Al,Be,Fe,Ga,Mo,W	1.5mol·L^{-1}KI,0.75mol·L^{-1} H_2SO_4	Et_2O
	铝合金	3.5mol·L^{-1}HCl	MIBK
	Al,Mn,Ni	pH2.5～6.0	Oxine+$CHCl_3$
	As,Sb,其他元素	H_2O_2,1mol·$L^{-1}$$HNO_3$	0.6mol·L^{-1}二丁基磷酸+正丁醚
	Bi,In,Mo,Te,Zn	6.9mol·L^{-1}HI	Et_2O
	Cd,Pb,Tl,Zn	pH6～9	Dz+CCl_4
	Pb	(7～8)mol·L^{-1}HCl	Amerlite LA-2+二甲苯
	In,Sb^{5+}	4mol·L^{-1}HI或KI-H_2SO_4	Et_2O
	Sb	H_2SO_4,NH_4SCN	EtAc
	钼丝	4.5mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$-0.5mol·$L^{-1}$KI	甲苯或苯
Sr^{2+}	Co	0.1mol·L^{-1}NaOH调至pH11.3	10% Oxine+$CHCl_3$
		pH=4～5,EDTA	P-204+己烷
	Ca	pH=2.6～5.0	P-204+甲苯
		pH11.3	1mol·L^{-1} Oxine+$CHCl_3$
Ta^{5+}	高纯铌	H_2SO_4,$H_2C_2O_4$,NaF,HCl	$(C_6H_5)_4AsCl$+$CHCl_3$
	Mo,Ae,Nb,Re	0.2mol·L^{-1}HF,甲基紫	苯
	钢,铌,各种合金	H_2SO_4,HF	孔雀绿+苯
	铌	HF,HCl	Amberlite LA-2+苯

续表

被测离子	被分离基体	溶剂体系	
		水相	有机相
Ta^{5+}	Pu,Fe,Mn,Sn,V,Al,Si,Ti	HCl,pH=1～4,酒石酸或草酸	TNOA+煤油
	SiO_2,$SiHCl_3$	HF,0.2%罗丹明6G	苯
	锆及其合金	0.6mol·L^{-1}HCl+1.4mol·L^{-1} HF	MIBK
	Nb	HF,HCl 或 H_2SO_4	MIBK,二乙酮,$C_5H_{11}OH$
	Nb,Ti,Zr	H_2SO_4或 HCl,NaF	$(C_6H_5)_4AsCl$+$C_2H_4Cl_2$或 $CHCl_3$
	Fe,钢,Nb	H_2SO_4,HF	孔雀绿+苯
	Bi,Ti,Zn,Zr	HF+HNO_3或 HF+H_2SO_4	环己酮
	Nb,矿石	HF	甲基紫+苯或甲苯
	Nb	pH=1.1～1.5,KF	结晶紫+苯
	Ti,Nb,Zn	H_2SO_4,HF,或$(NH_4)_2C_2O_4$	丁基罗丹明B或罗丹明6G+苯
	Nb	HNO_3,HF	TIOA+CCl_4
		3mol·L^{-1}H_2SO_4,HF	TBP 或丙酮+异丁醇
		F^-,pH1	BPHA+$CHCl_3$
		1mol·L^{-1}HNO_3	0.6mol·L^{-1}二丁基磷酸+正丁醚
		甲基紫,HF,pH2.3	苯
	Al,Fe,Ga,Mn,Sn,Ti,U,Zr	10mol·L^{-1}HF,2.2mol·L^{-1} NH_4F,6mol·L^{-1}H_2SO_4	MIBK
	Cr,Ge,Nb,Sb,Ti	HF,HCl	己酮
	Hf,Mn,Nb,Se,Si,Sn,Ti,Zr	0.4mol·L^{-1}HF,6mol·L^{-1}HCl	异丙酮
	Nb,Ti	20%邻苯二酚,草酸铵,pH3	正丁醇
	Nb,Zr	HF,H_2SO_4	环己酮
	Nb,Zr	HF,HNO_3,$(NH_4)_2SO_4$	丙酮-异丁醇
	除 Nb 以外所有金属	0.4mol·L^{-1}HF,6mol·L^{-1} H_2SO_4	MIBK
	除 Nb,Se,Te 和卤素单质以外的元素	0.4mol·L^{-1}HF,6mol·L^{-1} H_2SO_4	异丙酮
Tb	Er	(0.7～13)mol·L^{-1}HNO_3	1.5mol·L^{-1}磷酸二丁酯+CCl_4
TcO_4^-	核分裂产物	(0.1～3.5)mol·L^{-1}H_2SO_4, H_2O_2	环己酮
	核分裂产物	pH5.9,甲基紫	C_6H_5Cl
	Mo	5%NH_3-0.5mol·L^{-1} $(C_6H_5)_4AsCl$	CHCl
	核分裂产物	H_2SO_4,NaF,H_2O_2	TBP+煤油
	U	pH3.0,SCN^-,HF	EtAc
	Ru,Mo	(0.5～1)mol·L^{-1}H_2SO_4	氯化三苯基胍+烃
		4mol·L^{-1}NaOH	丙酮
		$K_4Fe(CN)_6$,HCl	$C_5H_{11}OH$
		任何 pH	Aliquat 336-S+$CHCl_3$
		(6～10)mol·L^{-1}HNO_3	Et_2O
	Mo,U	$(C_6H_5)_4AsCl$,pH=10～11	$CHCl_3$
		4mol·L^{-1}NaOH	吡啶
Te^{4+}	Pb,Ti,In,Co,Ni,Cr,Zn,Mn,Al,Mg 等	稀 HCl,四甲基秋蓝姆化二硫	$CHCl_3$
		(0.3～0.6)mol·L^{-1}酸,5mol·L^{-1}NaBr	60% TBP+CCl_4
	钢、铁	6mol·L^{-1}HCl	MIBK 或甲乙酮
		0.6mol·L^{-1}HCl,饱和 KI	MIBK
	Se	抗坏血酸,丁基罗丹明B	苯
		20% EDTA 二钠,中性溶液,DDTC-Na	CCl_4
	Se,Au	氯化物溶液,1,1-二安替比林丁烷	$C_2H_4Cl_2$
	Se,Pb,Bi,Cu	二安替比林丙基甲烷-溴化物	$C_2H_2Cl_2$
	Cu,Cu 产品	(6.0～6.5)mol·L^{-1}HCl(HBr)二安替比林丙基甲烷,然后用 H_2O 洗有机相,使 Te 与 Au 分离	$C_2H_4Cl_2$

续表

被测离子	被分离基体	溶剂体系	
		水相	有机相
Te^{4+}	TeO_4^{2-}	$4mol\cdot L^{-1}HCl$	20%TBP+汽油
		pH=4~8.7	DDTC+CCl_4
	Al,Bi,Cr,Co,Cu,Fe,Ni,Se	(4.5~6)$mol\cdot L^{-1}HCl$	MIBK
	矿石,Cu,Se,SeO_2	(4~6)$mol\cdot L^{-1}HCl$	MIBK
	Se	(4~6)$mol\cdot L^{-1}HCl$	Amberlite LA-1或2+二甲苯
	Pt	$8mol\cdot L^{-1}HCl$	MIBK+甲苯(2:1)
	钢、铁等	(1~2)$mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$,DDTC-Na	$C_5H_{11}Ac$
	Bi,Cd,Cu	HCl,$SnCl_2$	EtAc
	Te^{4+}与TeO_4^{2-}分离	(2~10)$mol\cdot L^{-1}HCl$	20% TBP
Th^{4+}	稀土氧化物	pH≈1	$0.01mol\cdot L^{-1}$PMBP+苯
	金属锂	pH≈1	$0.01mol\cdot L^{-1}$PMBP+苯
		pH5.2 NaAc-HAc	Oxine/异戊醇 $CHCl_3$(1+19)
		$0.1mol\cdot L^{-1}HCl$	DOPA+环己烷
	矿物	$6mol\cdot L^{-1}HNO_3$,甲基二安替比林甲烷	$CHCl_3$
	HF,Zr	$0.1mol\cdot L^{-1}HCl$,2~$3mol\cdot L^{-1}$甲酸钠	铜铁试剂和4'-硝基-2,2'-二羟基-4-甲基-5-异丙基偶氮苯+甲乙酮
	U	pH1	Neocup+己醇
		pH=3.2~3.4	5,7-二氯-8-羟基喹啉+$CHCl_3$
		$2mol\cdot L^{-1}HNO_3$	$0.095mol\cdot L^{-1}$Aliguat-336S+二甲苯
	Ce	pH5	Oxine+苯或 $CHCl_3$
	Se	pH=3.2~3.4	5,7-二氯-8-羟基喹啉+$CHCl_3$
		pH5.2	苯并羟肟酸+己醇
	独居石砂	pH=6.7~6.9,PAR	EtAc
	稀土元素和碱土金属	pH=1.1~1.3	TTA+$CHCl_3$
	稀土元素	(1~2)$mol\cdot L^{-1}HCl$	三溴偶氮胂 I +高级醇
	稀土元素	$0.05mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$	*N*-环己基正十二胺,*N*-苄基正十二胺,或-Amberte LA-1+苯
		$0.22mol\cdot L^{-1}$水杨酸钠,HAC,NH_4NO_3	Et_2O 和 EtAc
	稀土元素	pH≈3	水杨酸的糠醛溶液
	矿石	pH0.75,酒石酸,抗坏血酸	PMBP+苯
	稀土元素	pH=0.15~2.0	$0.01mol\cdot L^{-1}$PMBP+苯
	Al	HNO_3+$LiNO_3$	异亚丙基丙酮
	Am,Cm,Np,Ru,Ra,U	HNO_3,pH=1.4~1.5	$0.5mol\cdot L^{-1}$TTA+二甲苯
	Ce,V,Y	$Al(NO_3)_3$	异亚丙基丙酮
	La,UO_2^{2+}	pH2	$0.1mol\cdot L^{-1}$BPHA+$CHCl_3$
	稀土元素	NH_4SCN	正 $C_5H_{11}OH$
	稀土元素,Sc,Y	$6mol\cdot L^{-1}NH_4NO_3$+$0.3mol\cdot L^{-1}HNO_3$	Et_2O+二丁氧基四-1,2-亚乙基乙二醇(1+2)
	Zr,稀土元素	饱和 $Th(NO_3)_4$	甲基正己酮,正己醇
			MIBK 或丁酸乙酯
	除 Po 以外的元素	pH1	$0.25mol\cdot L^{-1}$TTA/苯
	二价金属	铜铁试剂,pH=0.3~0.8	苯-异戊醇
	矿石	$Al(NO_3)_3$+HNO_3	异亚丙基丙酮,或己酮+TBP
		pH>5.8	乙酰丙酮+苯
		铜铁试剂,$0.25mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$	BuAc
		$1mol\cdot L^{-1}HNO_3$,饱和 Al,Ca,Fe,Li,Mg 或 Zn 的硝酸盐	Et_2O
		苯羧酸(水杨酸、肉桂酸或3,5-二硝基苯甲酸)	$CHCl_3$或 MIBK
		栎精,pH6.5	异戊醇
		pH 约4	5,7-二氯-8-羟基喹啉+$CHCl_3$

续表

被测离子	被分离基体	溶剂体系	
		水相	有机相
Th^{4+}		pH>4.9	Oxine+$CHCl_3$
		pH2.0	0.5mol·L^{-1}TTA+CCl_4
Ti^{4+}	Al	Oxine,H_2O_2,pH2.2	$CHCl_3$
	Al,Cr,Ga,V	铜铁试剂,HCl(1+9)	$CHCl_3$
	Al,Fe	pH5.3	2-甲基-8-羟基喹啉+$CHCl_3$
	Co,Ni,Zn	pH1.6	乙酰丙酮+$CHCl_3$
	Cu	水杨醛肟,硫脲,pH5.3	异丁醇
	Nb	20%邻苯二酚,草酸盐,pH3	正丁醇
	Nb,Ta	铜铁试剂,酒石酸铵,pH5	异戊醇
	钢和合金	1mol·L^{-1}HCl,二安替比林甲烷,$SnCl_2$	$CHCl_3$
	Zr	11mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$	TBP/$CHCl_3$+$C_6H_{13}OH$
	钢	(5～8)mol·L^{-1}HCl	*N*-肉桂酰-*N*-邻甲苯羟胺+$CHCl_3$
		2.5% NH_4SCN	
	纯铟,高纯铝	(5～11)mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$,$NH_4SCN$	0.015mol·L^{-1}TOPO+环已烷
	Ca,Be,Al,Mn,Cu,Co,Ni,Cr,Fe,VO_3^-,MoO_4^{2-},Pb,Ag,W,Nb,Zr,Ta	(1～5)mol·$L^{-1}$$HNO_3$,(1～10)mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$或(1～10)mol·$L^{-1}$HCl与$H_2C_2O_4$	DOPA+苯
		H_2O_2,pH5,PAN	BuOH
	Ca,Be,Al,Mn,Cu,Co,Ni,Cr,Fe,VO_3^-,MoO_4^{2-},Pb,Ag,W,Nb,Zr,Ta	pH=2～3,二苯胍,XO	BuOH
		邻苯二酚,吡啶羧酸,pH=1～2	$C_2H_4Cl_2$
	铝合金	(3.5～5.5) mol·L^{-1} HCl或>3.5mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$,$NH_4SCN$	二苯胍+$CHCl_3$
	Zr	pH=2～3,H_2O_2	Oxine+$CHCl_3$
	铀化合物	8mol·L^{-1}HCl	BPHA+$CHCl_3$
	钢,Al,Al合金	HCl,10%$SnCl_2$	$CHCl_3$
	Fe^{3+}	KSCN,5%二安替比林甲烷-HCl,2mol·L^{-1}HCl $SnCl_2$	$CHCl_3$
	金属铼	9.75mol·L^{-1}NaSCN,8.5mol·L^{-1}HCl	3-异丁基甲基酮
		KSCN	TOPO+环已烷
		pH4,柠檬酸,三丁胺	$C_5H_{11}OH$
	Al	0.05mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$,磷钼酸盐溶液	BuOH+$CHCl_3$
		pH=4～9,H_2O_2	Oxine+$CHCl_3$
		pH=1～3,$NaClO_4$	TTA+苯
	钢	酸性介质,$Na_2S_2O_3$	焦磷酸异戊酯+苯
		6mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$或8mol·$L^{-1}$HCl	BPHA+$CHCl_3$
		pH3,连苯三酚,没食子酸或铬变酸	BuOH
	钢	3,6-二氯铬变酸,氯化二苯胍	BuOH
		pH3	邻苯二酚,*N*-乙酰基新烟碱+$CHCl_3$
	钢	H_2SO_4,Na_2MoO_4,Na_2HPO_4	BuOH
	盐 水	NH_4SCN	TOPO+环已烷或MIBK
		(7～9)mol·L^{-1}HCl	BPHA+$CHCl_3$
	高纯铝	(1～4)mol·L^{-1}HCl,二安替比林甲烷,$SnCl_2$	$CHCl_3$
$Tl^{+,3+}$	Ag,Au,Cu,Fe,Hg,Pd,Sb,W,Zn	NaCN,pH9～12	Dz+CCl_4
	Bi,Mo,W	双(二甲基氨基苯)安替比林甲醇	苯+CCl_4(2+3)
	除Bi以外的元素	DDTC-Na,NaCN+EDTA pH11	CCl_4
	Al,Ga,In	1mol·L^{-1}HCl	EtAc

续表

被测离子	被分离基体	溶剂体系	
		水相	有机相
$Tl^{+,3+}$		$1mol·L^{-1}HBr$	BuAc
	铅金属氧化物	溴水,$0.5mol·L^{-1}HNO_3$	苯
		$(0.1\sim6.0)mol·L^{-1}HCl$,4,4'-双二甲基氨基二苯-3-(9-氰乙基卡巴肼)甲烷	甲苯或$CHCl_3$
	Pb,Zn,铀矿	H_3PO_4,$FeCl_3$,H_2O_2,结晶紫	甲苯
	炉　渣	$5mol·L^{-1}HCl$,$3mol·L^{-1}HBr$,$0.0005mol·L^{-1}$二安替比林对二甲基氨基苯甲醇	CCl_4+硝基苯(4+1)[14]
	玄武石,花岗石	约$1mol·L^{-1}HBr$	异丙醚
	生物试样	$(0.5\sim2)mol·L^{-1}H_2SO_4$,罗丹明B	苯
	Zn,Cd	$5mol·L^{-1}HBr$,$TiCl_3$,罗丹明6G	苯
	NaI	2.5% Na_2SO_3,罗丹明S	苯
	矿石,冶金产品	HCl(1+1)甲基紫	甲　苯[14]
		$(0.05\sim0.24)mol·L^{-1}HCl$,甲基紫	甲　苯
	Zn^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}	$(0.1\sim0.5)mol·L^{-1}HBr$或HCl	Amberlite LA-1+二甲苯
		$0.25mol·L^{-1}H_2SO_4$	二苄基氨基二硫代甲酸锌+CCl_4
	Bi矿	NaOH,$NaKC_4H_4O_6$,KCN	Dz+$CHCl_3$
	Zn,Cd	pH5,栎精乙醇溶液	$C_5H_{11}OAc$,BuAc,EtAc
		HCl,甲基紫	苯
	Zn,Cd	$1mol·L^{-1}HBr$	异丙醚
	硫化矿	$(2.5\sim3)mol·L^{-1}H_2SO_4$,KBr	MIBK
UO_2^{2+}	Bi,Th	EDTA,pH7	Oxine+己酮
	Bi和矿石	$4.7mol·L^{-1}HNO_3$	TBP+Et_2O
	Co,Cr,Cu,Fe,Mn,Mo,Ni,Pb,Th	$Al(NO_3)_3$,pH=0~3	MIBK
	Fe,V	1-亚硝基-2-萘酚	异戊醇
	La	pH3.5	$0.1mol·L^{-1}BPHA+CHCl_3$
	Nd,Pr	乙酸盐,pH=5.5~6	DDDC+$CHCl_3$
	Th	NO_3^-,pH1.0	$0.1mol·L^{-1}TOPO$+(CCl_4或煤油)
	Th及其他元素	PAN,EDTA	邻二氯苯
	Th,独居石	$7mol·L^{-1}HCl$	TBP-MIBK
	除Be以外的元素	$Ca(NO_3)_2$,EDTA,pH7	二苯甲酰甲烷+EtAc
	除V、Mo以外的元素	SO_4^{2-},pH0.85	$0.1mol·L^{-1}TOPO$+煤油(含2%辛醇)
	核分裂产物	$HNO_3+Ca(NO_3)_2$	MIBK
	稀土元素	$9mol·L^{-1}HCl$	50%TBP+CCl_4
	卤　水	pH=6.0~6.5	Oxine+$CHCl_3$
	VO_3^-,Fe^{3+}	pH=6~7	*N*-肉桂酰-*N*-苯胺+$CHCl_3$
	Zr	pH=5~7,≥氟化物	DOPA+TOPO+煤油
	Th,Zr	$5mol·L^{-1}HCl$	TOA+二甲苯
	钼矿	EDTA,pH=6.4~7.4	$CHCl_3$
	Zr, Al, Fe^{3+}, Ti, V, Mn^{2+}, Cr^{3+}, Cu	5% EDTA,0.02%偶氮胂	$0.1mol·L^{-1}TOA+CCl_4$或$CHCl_3$
		$6mol·L^{-1}HNO_3$-15% $NaNO_3$	异丙叉丙酮
	Al,Ca,Cd,Co,K,Li,Mg,Ni,Sr,Zn,NH_4^+	$0.05mol·L^{-1}HNO_3$	TOA+CCl_4
	锆合金	HF,$Al(NO_3)_3$	TBP
	碳化铀	$6mol·L^{-1}HNO_3$	TLA+$CHCl_3$
		pH5	罗丹明B+苯或苄醇
	Am,Cm	HCl	MIBK
	K,NH_4,Na,Li	HCl	TOA+CCl_4
	Sr, Ca, Mg, Al, 锆合金($ZrAl_3$)		TOPO

续表

被测离子	被分离基体	溶剂体系	
		水相	有机相
UO_2^{2+}	金属铝	$4mol\cdot L^{-1}HCl$	TOPO
	Li,Na,NH_4,Mg,Al	H_2SO_4	TOA+CCl_4
	水	pH6,EDTA,DDTC-Na	$CHCl_3$
		pH=2~2.5	二丁基次胂酸+$CHCl_3$
		pH=7~8.5,NH_4NO_3	Oxine+$CHCl_3$
		pH=5.2~5.8,二硝基苯胺	Oxine+$CHCl_3$
		HNO_3	P-204+煤油
	氟化钙等	pH10,KCN,PAN 乙醇溶液	邻二氯苯
	低品位矿	SCN^-,EDTA,HNO_3	TBP
		SCN^-	异戊醇+C_2H_5OH
		$(0.1\sim1)mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$,$Na_2SO_4$	苄基十二胺+$CHCl_3$或苯
	生物和矿物试样	H_2SO_4	TOA+苯
	天然水[15]	pH=5.5~6.8	BPHA+苯
	Fe^{3+}, Al, Cu^{2+}, Th^{4+}, VO_3^-,Zr^{4+},Ce^{3+},PO_4^{3-}	$5mol\cdot L^{-1}HCl$[16]	5%TNOA+二甲苯
	矿石,固体试样[17]	$3.5mol\cdot L^{-1}HNO_3$	TBP+CCl_4
	矿石	EDTA-Zn($0.06mol\cdot L^{-1}$),pH3.7(甲酸盐缓冲液)	PMBP+苯
	矿石	pH=2~3NH_4NO_3,三乙四胺六乙酸-EDTA 混合掩蔽剂	20% TBP+苯
	催化剂	HNO_3,$Al(NO_3)_3$	EtAC
VO_3^-	WO_3	pH=4~5.5,500μgSn^{4+}	DDTC+$CHCl_3$
		$0.05mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$或$H_3PO_4$	Oxine+BuOH+苯
		$0.1mol\cdot L^{-1}H_3PO_4$	5,7-二碘-8-羟基喹啉+庚醇
	岩石	磺基水杨酸,NaF	BPHA+$CHCl_3$
	母体钛	pH=4~5,NaF	BPHA+苯
	纯铁	除去铁,HCl	BPHA+$CHCl_3$
	盐水	$1mol\cdot L^{-1}NaF$,$3mol\cdot L^{-1}HCl$	*N*-糠酰-*N*-苯核+$CHCl_3$
	Fe^{3+},UO_2^{2+}	$4mol\cdot L^{-1}HCl$	*N*-肉桂酰-*N*-苯胺+$CHCl_3$
	钢	$1.2mol\cdot L^{-1}HCl$,α-安息香酮肟	$CHCl_3$
	钢	pH1,H_3PO_4,水杨醛和邻氨基苯甲酸的谢夫碱	苯
	Al,Ba,Be,Cd,Ce^{3+},Co,Cu,Cr,Hg,Fe^{3+},Mg,Mn,Ni,Pb,Th,UO_2^{2+},V^{4+}	$0.1mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$,NaF,7-碘-8-羟基喹啉-5-磺酸	BuOH
	V^{4+},Al,Ba,Cd,Ce,Co,Cr,Mg,Mn,Ni,Th,U,Zn,Cu,Fe	pH1,7-碘-8-羟基喹啉-5-磺酸	BuOH
		pH5,PAR,噻吖	$CHCl_3$
	盐水	pH1,铜铁试剂	MIBK
	钢,铀化合物	HCl,1%对-甲基氧苯并硫赶羟肟酸	$CHCl_3$
	Ni,Mn,Co,Cr,Al,Nb	pH5,二苯胍,连苯三酚或邻苯二酚	异戊醇[18]
		pH=1.8~2.4,8-氨基喹啉-苄醇(1+1)	$CHCl_3$
	U 化合物	$4mol\cdot L^{-1}HCl$	BPHA+$CHCl_3$
		$(4\sim8)mol\cdot L^{-1}HCl$,0.5%*N*-苯甲酰-*N*(邻甲苯或对氯苯)胺	$CHCl_3$
		pH=2.8~4.4	苯并羟肟酸+3-庚烷
	Ti	pH=4.0~5.9,DDTC-Na	$CHCl_3$
	Fe,Cr,Ti,Zr,As	pH=2.5~4.1	TTA+BuOH
	Co,Ni,Nb,Ce,Mo,U	H_2SO_4或 HCl	$C_5H_{11}OH$,甲苯
		HCl,NH_4SCN,$SnCl_2$	甲乙酮
		NaSCN,HCl	吡啶+$CHCl_3$
	Al,Co,Cr,Fe,Mn,Ni	NaF,pH=3.8~4.5	0.3% Oxine+异丁醇
	Mo,U	水杨羟肟酸,pH=3.0~3.5	EtAc

续表

被测离子	被分离基体	溶剂体系	
		水相	有机相
VO_3^-	Ti	DDTC-Na，pH=4.5～5.0	$CHCl_3$
	U	DDTC-Na，酒石酸盐	$C_5H_{11}Ac$
		pH=0.4～0.5	
	含铁物料	pH2.0	乙酰丙酮+$CHCl_3$
	淡　水	pH=2.8～3.2	二氯-8-羟基喹啉+BuAc
	硅酸盐材料	5% H_2SO_4	铜铁试剂+EtAc
	矿　石	硫磷混酸	0.2% BPHA+苯-正丁醇(4+1)[6]
WO_4^{2-}	Al，Cr，Mn，Nb	甲苯-3，4-二硫醇	$C_5H_{11}Ac$
	Ni，Si，Ta，Ti，V	$(NH_2OH)_2\cdot H_2SO_4$，稀 HCl	
	Mo	HCl，$SnCl_2$	甲苯-3，4-二硫醇+$C_5H_{11}Ac$
	除 Mo 以外的元素	α-安息香酮肟，酸性溶液	$CHCl_3$
	金属铌	HF，HCl，Ti^{3+}，甲苯-3，4-二硫醇	CCl_4
	硅酸盐，天然水	$1mol\cdot L^{-1}HCl$，甲苯二硫醇钾，(80～90)℃20min，冷却	BuAc
	V	稀 HCl，抗坏血酸，苯并羟肟酸钾	异丁醇+$CHCl_3$
	Cu	氨水调至 pH=5.0～5.5	甲苯-3，4-二硫醇+$CHCl_3$
		$(1\sim8)mol\cdot L^{-1}HCl$ 或$(7\sim11)mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$	BPHA+各种溶剂
	钢和抗热合金	$(8\sim9)mol\cdot L^{-1}HCl$，KSCN，$(C_6H_5)_4AsCl$	$CHCl_3$
	Fe，Ni，Cr，V，Al，Co	$Ti_2(SO_4)_3$，甲苯-3，4-二硫醇	CCl_4
	钢	pH2	Oxine+$CHCl_3$
	天然水	pH2安息香酮肟	MIBK
Y^{3+}	核分裂产物	$0.3mol\cdot L^{-1}HCl$	DOPA+二甲苯
	La，Ce，Se	pH=9～10，0.005% PAN	Et_2O
		pH5.5	$0.1mol\cdot L^{-1}$TTA+MIBK
		pH=8.5～10，PAN 甲醇溶液	Et_2O
	Sr	$12mol\cdot L^{-1}HNO_3$	TBP
	Bi，Ca，Cd，Co，Cr，Cu，Fe，Mg，Mn，Ni，Pd，Sb，Sn，Ta，Zn	$13mol\cdot L^{-1}HNO_3$	TBP
	其他钇族稀土元素	pH=5.5～7	$0.05mol\cdot L^{-1}$水杨酸+BuOH
		pH>6，游离氯0.095N	$0.2mol\cdot L^{-1}$水杨酸+BuOH
	其他钇族稀土元素	pH≈6	$0.04mol\cdot L^{-1}$马尿酸+BuOH
	Al，Mg，稀土元素	$15.6mol\cdot L^{-1}HNO_3$	TBP
	镧系元素	$1mol\cdot L^{-1}HNO_3$，H_2O_2	$0.6mol\cdot L^{-1}$二丁基磷酸+正丁醚
	稀土元素	pH>6	TTA+苯
	Sr	$0.1mol\cdot L^{-1}HNO_3$	二丁基磷酸+$CHCl_3$
		pH8.5	Oxine+$CHCl_3$
	Al，Ca，Co，Cr，Cu，Fe，Mg，Mn，Ni，Pb	$0.1mol\cdot L^{-1}HNO_3$	三异戊基氧膦+CCl_4
Y 与重稀土	Ce，La，Nd，Pr	$0.5mol\cdot L^{-1}HCl$	P-204+CCl_4
Zn^{2+}	金属镍	NH_4SCN	EtAc
	金属钴	$1.8mol\cdot L^{-1}HCl$	5% TIOA+二甲苯
	铜	柠檬酸	Dz+$CHCl_3$
		pH=8.5～9.0	亚化学计量 Dz+$CHCl_3$
		稀 HAc	$0.1mol\cdot L^{-1}$TFA 和$0.4mol\cdot L^{-1}$苄胺+$CHCl_3$
	湖　水	pH=2.8～3.2	5，7-二氯-8-羟基喹啉+BuAc
	碱金属和碱土金属盐	pH=8～11	PAN+MIBK
	$GeCl_4$	pH8，8-(对甲苯磺酰氨基)喹啉	$CHCl_3$
	Ba，Be，Cu，Sn	$(0.25\sim0.4)mol\cdot L^{-1}NaOH$，酒石酸盐	偶氮氧化偶氮 NB+CCl_4-TBP
	Fe，Pb，Al，Mg，Ca	$3mol\cdot L^{-1}HCOONa$	吡　啶
	铝合金，金属镍及铜	$(2\sim3)mol\cdot L^{-1}HCl$，二安替比林甲烷	$CHCl_3$

续表

被测离子	被分离基体	溶剂体系	
		水相	有机相
Zn^{2+}		NH_4SCN-罗丹明B	Et_2O
	Co,Mg,Ni,Mn,Cd,Al,Fe	pH=5~6,NH_4SCN,六甲基磷酸三酰胺	CH_2Cl_2
	金属铋	pH>3	20% P-204+正庚烷
	Cr,Mn,Fe,Co,Ag,土壤	柠檬酸钠,pH=6~7	Dz+$CHCl_3$
	碱土金属离子	pH7	二苯胂酸+$CHCl_3$
	ThO_2,Mg	柠檬酸铵 pH8.0,丁二酮肟,2-(2-噻唑偶氮)苯酚	$CHCl_3$
	Mn-Zn 铁素体	HCl,抗坏血酸	0.1mol·L^{-1}二安替比林甲烷+$C_2H_4Cl_2$
	Ga	pH5.6,氰化物	Et_2O
	Ni 合金等	抗坏血酸,(1+1)HCl	二辛基甲基胺+二甲苯
		pH5.5,KCN	Dz+CCl_4
	陨 石	pH4.75,$Na_2S_2O_3$	Dz+CCl_4
	有机物	pH5.5,硫代硫酸盐,氰化物	Dz+CCl_4
	大量 Ni	1.2mol·L^{-1}HCl	5%TIOA+二甲苯
	Ni 电解液	(1.4~1.6)mol·L^{-1}HBr	5%N-235+二甲苯
	铜合金	(0.5~3.0) mol·L^{-1} HCl 或>2mol·$L^{-1}H_2SO_4$,NH_4SCN	6%二苯胍+$CHCl_3$
	在中子照射样品中	pH≈5,乙酸缓冲液	Dz+乙酸纤维
		pH=7.2~7.5,二丁基亚胂酸	$CHCl_3$或三氯乙烯
		酸性溶液	二烷基二硫代磷酸+CCl_4
	铁 矿	pH6.6	PAN+$CHCl_3$
	Sn,Pb	pH5.6,茜素蓝	环己酮和 EtAc
		NH_4SCN,罗丹明B	Et_2O
	赤铁矿,铬,铬电镀槽	NH_4SCN,NH_4F	异戊醇或 MIBK
	淡 水	pH=3.0~3.5	APDC+MIBK
		pH4.5	APDC+MIBK
		pH7.0,DDTC	MIBK
		pH2.8	APDC+MIBK
	海 水	pH2.8	APDC+MIBK
	海 水	pH6	HMA+HMDTC,EtAc
	盐 水	pH=4~5	APDC+MIBK
	废 水	pH=2.8~3.0	APDC+$CHCl_3$
	植物,土壤等	pH5.0	APDC+MIBK
	生物试料	pH=1.5~2.5	APDC,甲基正戊酮
	Y_2O_3,Y_2O_2S	pH=3~4	APDC,MIBK
	高纯铌,钼,钽,钨	pH3.25,NaSCN	二安替比林甲烷+$CHCl_3$
	氧化镍	2mol·L^{-1}HCl	*N*-235+MIBK
	Bi,Ga,In,Pb,Sb,Sn,Ti,U	NH_4SCN+吡啶	$CHCl_3$
	Cd	KI	环己酮
	Co,Mn,Ni	2mol·L^{-1}HCl	甲基二辛胺+三氯乙烯
	除 Sn^{2+}以外元素	$S_2O_3^{2-}$+CN^-,pH=4~5	Dz+CCl_4或 $CHCl_3$
	1价离子	过氟辛酸	Et_2O
		DDTC-Na,弱碱性	Et_2O 或 $CHCl_3$
		DDTC-Na,pH11	CCl_4
		SCN^-	异戊醇
Zr^{4+}	Al,Fe,稀土,Th,V	6mol·L^{-1}HCl	0.5mol·L^{-1}TTA+二甲苯
	Al,Be,Mg,U,Zn	0.5mol·$L^{-1}H_2SO_4$,亚硝基苯羟胺酸	$CHCl_3$
	Ce,V,Y	$Al(NO_3)_3$	异亚丙基丙酮
	Nb,其他核分裂产物	草酸,H_2O_2,1mol·$L^{-1}H_2SO_4$	0.06mol·L^{-1}二丁基磷酸+正丁醚
		2.5mol·$L^{-1}(NH_4)_2SO_4$	
	二价金属	铜铁试剂,pH=0.3~1.0	苯+异戊醇
	许多元素	1mol·L^{-1}HCl	0.1mol·L^{-1}TOPO+环己烷

续表

被测离子	被分离基体	溶剂体系	
		水相	有机相
Zr^{4+}	许多元素	$7mol\cdot L^{-1}HNO_3$	TOPO+环己烷
	许多元素	NH_4SCN,$7mol\cdot L^{-1}HCl$	TOPO+环己烷
		$>5mol\cdot L^{-1}HClO_4$	$TBP+CCl_4$
		HCl	TBP+苯
		HNO_3	TBP+煤油
		铜铁试剂,$H_2SO_4(1+9)$	EtAc
		$HAc+Ac^-$	$Oxine+CHCl_3$
		氟化物,酒石酸盐,pH8.9,Oxine(在丙酮中)	$CHCl_3$
	Nb	$(0.025\sim0.05)mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$	$BPHA+CHCl_3$
	Nb	$0.1mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$,$H_2O_2$	TFA+苯
	$(NH_4)_2U_2O_7$	$4.5mol\cdot L^{-1}HNO_3$	TTA+苯
	Nb	$0.04mol\cdot L^{-1}H_3PO_4$,$0.008mol\cdot L^{-1}H_2C_2O_4$	苯胺苄基磷酸单辛酯
	高合金钢	HCl,柠檬酸,抗坏血酸,硫脲,苦姆碱R,氯化二苯胍	BuOH
		pH1.1,二苯胍,XO	BuOH
		酸性,铜铁试剂	$CHCl_3$
		$(0.3\sim1.0)mol\cdot L^{-1}HCl$	$BPHA+CHCl_3$
	Th	$4mol\cdot L^{-1}HCl$	TTA+二甲苯
	Ti	HNO_3,H_2O_2	TBP
	HF	$(10.0\sim10.5)mol\cdot L^{-1}HCl$	苯丙酮
	铁和钢	$NaHSO_3$	铜铁试剂
		pH2.5	5,7-二硝基-8-羟基喹啉+EtAc
		pH=3~8	乙酰丙酮$+CHCl_3$
	^{97}Nb	$HClO_4$,H_2O_2	TTA+二甲苯
	Be,La,Sc,Tl,Th,Ce	$(0.3\sim10)mol\cdot L^{-1}HCl$	BPHA
	U	$2mol\cdot L^{-1}HCl$	TTA+二甲苯
	Al-Mg 合金	HCl-氟硼酸	二丁基磷酸$+CHCl_3$
		$11mol\cdot L^{-1}HCl$	TNOA+苯
		$0.2mol\cdot L^{-1}HCl$	TBP+MIBK 或 $CHCl_3$
	矿石	$(3\sim3.5)mol\cdot L^{-1}HNO_3$	二丁基磷酸$+CHCl_3$
	Th,稀土元素等	$3mol\cdot L^{-1}HCl$	$0.5mol\cdot L^{-1}TTA$+二甲苯
$Zr^{4+}(Hf^{4+})$	矿石	$(4\sim7)mol\cdot L^{-1}HCl$	PMBP+苯
Zr^{4+},Hf^{4+}等	含 Zr,Ti 矿物	13% HCl	铜铁试剂$+CHCl_3$
Zr^{4+},Hf^{4+}	Mg、Mg 合金	$1mol\cdot L^{-1}HCl$ NH_4SCN,二安替比林甲烷	$CHCl_3$
	矿石	$10mol\cdot L^{-1}HCl$	0.5% BPHA+苯
	矿石	20% HCl	$BPHA+CHCl_3$

① 萃取分离后,有机相依次用 H_2SO_4(pH2.0),EDTA,氨水和 $0.5mol\cdot L^{-1}NaOH$ 洗。
② 对 As^{3+} 而言。
③ 对 As^{5+} 而言。
④ 用于测定金属铋中的铅。
⑤ 先以3%PMBP/$CHCl_3$萃取分离 Fe、Cu、Pb、Zn、Ni、Cr、Cd 等。
⑥ 用 $0.1mol\cdot L^{-1}HCl$ 反萃取后测 Ca^{2+}。
⑦ 萃取 Ce^{4+}。
⑧ 与 Cu、Fe 一起萃取。
⑨ 测铈组稀土元素。
⑩ 直接测 MnO_4^-。
⑪ Ta 同时被萃取。
⑫ 1-亚硝基-2-萘酚显色。
⑬ 对 Sb^{3+} 而言。
⑭ 对 Tl^{3+} 而言。
⑮ 偶氮氯膦Ⅱ反萃取比色。
⑯ $0.25mol\cdot L^{-1}HCl$ 反萃取。
⑰ PAR 显色。
⑱ V^{4+} 也被萃取。

表 2-76 主要组分的萃取分离与测定示例

元素	试 样	水 相	有 机 相	被分离的元素	测定法	检出限 ρ/ $mg \cdot g^{-1}$
Ag	银	$5mol \cdot L^{-1}HNO_3$	60%三异辛基磷酸盐-CCl_4	Cu,Fe	光焰光度法	10^{-3}
As	氯化砷	浓 HCl	苯	Ag,Al,Ba,Bi,Ca,Co,Cr,Cu,Fe,Ga,In,Mg,Mn,Ni,Pb,Sb,Sn,Te,Ti,Tl	光谱法	10^{-6}～10^{-4}
Au	金	$3mol \cdot L^{-1}HBr$	乙酸异戊酯	Bi,Cd,Cu,Fe,Ni,Pb,Zn	极谱法	10^{-5}～10^{-4}
Au	金	$(1～5)mol \cdot L^{-1}$ HBr	二异丙醚	Ag,Bi,Cu,Fe,Pb	比色法	10^{-3}～10^{-2}
Bi	铋	HI	环己烷	As,Cu,Fe,Ni,Pb,Zn	极谱及比色法	10^{-4}～10^{-3}
Cd	硫化镉	$3.4mol \cdot L^{-1}HI$	二乙醚+异戊醇	Mg,Mn,Ni,Ti,Zn,Al,Co,Cr,Fe	光谱法	10^{-4}～10^{-3}
Fe	铁,钢	$6mol \cdot L^{-1}HCl$	MIBK	Pb,Bi,Ag,As,Al	光谱法	10^{-3}～10^{-2}
Zr	锆	$2mol \cdot L^{-1}HNO_3$(抗坏血酸存在下)	$0.01mol \cdot L^{-1}$PMBP-二甲苯+氯代苯(1+1)	从热铀溶液中分离[95]锆	比色法	
In	砷化铟	浓 HBr	双-β-氯乙基醚	Al,Bi,Cd,Ca,Co,Cu,Mn,Mg,Ni,Pb,Ag,Cr,Zn,Be	光谱法	10^{-6}～10^{-3}
In	铟及其化合物	$5mol \cdot L^{-1}HBr$	异丙醚	Cd,Cu,Pb,Zn	极谱法	10^{-5}
In	高纯铟	$5mol \cdot L^{-1}HBr$	二乙丙醚	Bi,Ca,Cd,Co,Cu,Hg,Mg,Ni,Pb,Zn	比色法	
Ga	镓,砷化镓	$6mol \cdot L^{-1}HCl$	乙酸丁酯	Al,Bi,Cd,Co,Cu,Cr,In,Mg,Mn,Ni,Pb,Ti	光谱法	10^{-6}～10^{-5}
Hg	汞	$(2～3)mol \cdot L^{-1}$ HCl	异戊醇	Ag,Al,Ca,Cd,Cu	光谱法	10^{-6}～10^{-5}
Hg	汞	HI	环己酮	Cd,Cu,Fe,Mn,Ni,Pb,Zn	光谱法	10^{-5}～10^{-4}
Mo	钼及其化合物	$6mol \cdot L^{-1}HCl$	二乙醚	Ag,Al,Ba,Bi,Ca,Cd,Co,Cr,Cu,Fe,Mg,Mn,Ni,Pb,Sb	光谱法	10^{-5}～10^{-3}
Mo	氧化钼	pH2	50%乙酰丙酮-$CHCl_3$	Cr	比色法	10^{-2}
Nb Ta	钽矿	$3mol \cdot L^{-1}HF$ + $4mol \cdot L^{-1}H_2SO_4$	MIBK	Fe,Mn,Al,Sn,Ti	光谱法	
Nb	铌	$1mol \cdot L^{-1}HCl$	戊酯	Al,Ca,Cd,Co,Cr,Cu,In,Mn,Pb,Sn,Hf,V,Zn	光谱法	10^{-4}～10^{-3}
U	铀	$2mol \cdot L^{-1}HNO_3$	$0.1mol \cdot L^{-1}$TOPO-苯	Pu,Th,Ce,Zr,Fe	比色法	
Re	铼	pH1 (HNO_3) H_2SO_4,HCl	$0.3mol \cdot L^{-1}$TOA-甲苯	As,Al,Ba,Be	光谱法	10^{-6}～2×10^{-3}
Sb	锑	$(10～11)mol \cdot L^{-1}HCl$	双-β-氯乙醚	As	分光光度法	10^{-5}～10^{-3}
Tl	铊	$1mol \cdot L^{-1}HBr$	双-β-氯乙醚	Ag,Al,Ba,Bi,Co,Cd,Cr,Ca,Cu,Fe,Ga,In,Mg,Mn,Ni,Pb,Pt,Te,Zn	光谱法	10^{-6}～10^{-3}
U	铀	$(5～6)mol \cdot L^{-1}$ HNO_3+NH_4F	TBP	Ag,Be,Bi,Ca,Cd,Co,Cr,Cu,Fe,In,Mg,Mn,Mo,Nb,Ni,Pb,Sb,Sn,Ti,V,Zr	光谱法	10^{-5}～10^{-3}

表 2-77 一组微量元素的萃取分离测定示例

试剂	有机相	水相	被分离的元素	测定法	检出限 ρ/$mg \cdot g^{-1}$	被分析物质
HOx+DDTC+H_2Dz	$CHCl_3$	各种 pH 值	Ag, Al, As, Co, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Ti, V, Zn	光谱法	$10^{-5}\sim10^{-4}$	氢氧化钠
Cl^-, I^-	苯,TBP	各种浓度 HCl	28种元素	活化分析		生物体物质
HOx+PMBP+DDTC	CCl_4+异戊醇	pH8	Ag, Al, Bi, Ca, Co, Cu, Fe, Ga, Mn, Ni, Pb, Ti, Zn	光谱法	$10^{-5}\sim10^{-4}$	五氧化二磷
HOx+H_2Dz	$CHCl_3$+CCl_4	pH8	Al, Cd, Cu, Co, Fe, Mn, Ni, Zn	分光光度法	10^{-3}	银盐
HOx+H_2Dz	环已烷	2.5mol·L^{-1}HCl, pH10	Ag, Al, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, Hf, Hg, In, La, Mn, Mo, Ni, Pb, Pt, Sb, Se, Sn, Th, Ti, Tl, U, V, Y, Zn, Zr	光谱法	$10^{-6}\sim10^{-5}$	高纯硒
DDTC+TOPO+铜铁试剂	$CHCl_3$	pH=8～9	18种元素	光谱法	$10^{-6}\sim10^{-4}$	碱金属卤化物
DTC	MIBK,乙酸戊酯	pH8	Cu, Co, Ni	原子吸收法	$10^{-4}\sim10^{-3}$	矿石
H_2Dz	CCl_4	pH2.0	Bi, Cd, Cu, Pb, Zn	极谱法		高纯钒
H_2Dz	$CHCl_3$	pH9.2	Cu, Ni, Pb, Zn	X 射线分析	$10^{-7}\sim10^{-4}$	高纯钨及其氧化物
H_2Dz	CCl_4	pH=8.0～8.5	Ag, Cu, Pb, Zn, Cd, Co, Cr, Mn, Mo, Ni, Sn, V	分光光度法		天然水
铜铁试剂	$CHCl_3$+丁醇	20%HCl, $H_2C_2O_4$	Nb, Ta, Zr, Sn	光谱法		碱金属
三氟乙酰丙酮	甲苯	pH=6.3～10	Fe, In	色谱法		海水
	TIBA-甲苯	pH=2～10	Co, Zn			
Cl^-	MIBK	4mol·L^{-1}HCl	Te	原子吸收法		导电体铜
Cl^-	MIBK	7mol·L^{-1}HCl	Ga, Fe	分光光度法		高纯铝
I^-	MIBK	5%HCl, 2%NaI	Pb, Cd, In, Bi, Cu, Sb	分光光度法		高纯铁
I^-	MIBK	2.3mol·L^{-1}HCl, 0.2mol·L^{-1}KI 抗坏血酸	Bi, Cu, Sb, Te	分光光度法		铁合金
SCN^-	TBP	pH1, EDTA, 2.4mol·L^{-1}NaSCN	碱土金属	络合滴定法		碱土金属元素
HOx+DDTC	$CHCl_3$+异戊醇	pH=5.5～6.0NaI	Al, Co, Cu, Fe, Ni, Mn, In, Sn	光谱法		碘化钠
HOx+DDTC	$CHCl_3$或 CCl_4	pH=7.5～8.0	Ag, Al, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Tl, Zn	光谱法	$10^{-4}\sim10^{-3}$	钒
HOx	MIBK	pH11	Ca, Mg	原子吸收	$10^{-3}\sim10^{-2}$	铝盐
HOx	CCl_4+戊醇	pH8.0	Ag, Al, Bi, Co, Cu, Fe, Ga, Ti, Mn, Ni, Pb, Zn	光谱法	$10^{-6}\sim10^{-4}$	五氧化二磷
Na-DDTC	$CHCl_3$	pH7.5	Bi, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn	分光光度法	$10^{-6}\sim10^{-5}$	碱金属
Na-DDTC	$CHCl_3$	pH=5.5～6.0	Ag, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Zn	光谱法	$10^{-6}\sim10^{-5}$	水
Na-DDTC	乙酸乙酯	pH4.5	Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn	极谱法	2×10^{-4}	铍
Na-DDTC	$CHCl_3$	pH=6.0～6.5	Cu, Mn, Ni	火焰光度	20μg·ml^{-1}	铝合金
Na-DDTC	$CHCl_3$	pH6, HF, 酒石酸	Bi, Cd, Co, In, Ni, Mn, Pb, Sb, V, Zn	光谱法		铌和钽(高纯度)
Na-DDTC	$CHCl_3$	pH=6.4～6.6	Co, Cu, Fe, Ni, Zn	分光光度法	10^{-4}	铌
Na-DDTC	丁烷+4-甲基-2-戊醇	pH 5.5	Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Zr	荧光分析		海水

第七节 固相萃取法

固相萃取是指萃取体系中两相之一在室温时为固态而在较高温度时为液态的萃取方法。其特点是有机相在较高温度熔融时萃取，冷至室温后则两相自行定量分离，倾泌水层，无须分液漏斗，固相中也不致包藏水相。

固液萃取是指用液态溶剂萃取固态试样的方法，通常需在超声波辅助下操作，可从固态样品中萃取出微量组分。

目前常用的固相萃取法也称液固萃取法(LSE)是用固态吸附剂以类似萃取的方法，浓集液态样品中的微量组分的过程。在生化分析、色谱分析、药物分析等方面应用广泛，尤其作为前处理手段，可把吸附剂装入小型短柱的形式直接置于气、液相色谱柱的前端，起预处理作用。固相萃取剂的特性及其应用见表2-78～表2-81。

固相萃取法的吸附剂选择原则为

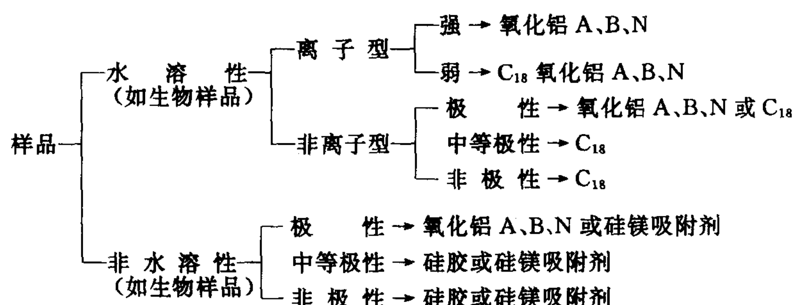


表 2-78 固相萃取剂的基本特性

固 相 填 料	硅胶、氧化铝硅镁吸附剂	C_{18}及氰基填料	氨 基 填 料
极性	高	低	高
典型的溶剂负载范围	低至中	中到高	高
典型的样品负载溶剂	己烷、甲苯、二氯甲烷	水、缓冲液	水、缓冲液
典型的洗脱溶剂	乙酸乙酯 丙酮、乙腈	水/乙腈 水/乙醇	缓冲液、盐溶液
样品洗脱顺序	极性低的物质先被洗脱	极性高的物质先被洗脱	最弱的离子物质先被洗脱
洗脱仍保留在柱上物质的溶剂	增强溶剂极性	降低溶剂极性	增加离子强度或增加 pH(阴离子)或降低 pH(阳离子)

表 2-79 固相萃取填料的适用范围

固相萃取剂	可 适 用 范 围
C_{18}硅胶	水溶性的环保与生物样品；血清、血浆和尿中药物及其代谢产物；血清、血浆中的肽类、氨基酸；食品、香料、食用色素；饮料和酒类；中草药、中成药中黄酮类蒽醌类、皂类生物碱、胆酸等
硅胶	天然产物和合成的有机化合物；农药；类脂体；脂溶性维生素 可代替经典的硅胶柱和薄层层析的净化方法
硅镁吸附剂(Florisil)	含有大量脂类或类脂体的样品；农药、饲料、食品中的除草剂等污染物
氧化铝(酸性)	饲料或饲料中的微生素；抗菌素和饲料中的添加剂；低容量的阴离子交换 可代替经典的酸性氧化铝或 TLC 净化方法
氧化铝(中性)	石油、合成原油的分馏制品；食品添加剂；合成的有机化合物 可代替经典的中性氧化铝或 TLC 净化方法
氧化铝(碱性)	可乐型饮料中的糖和咖啡因；农药、除草剂等 可代替经典的碱性氧化铝或 TLC 净化方法
氨基填料	药物及其代谢物；石油、润滑油分馏物；糖类
氰基填料	生理体液中药物；霉菌的代谢物和发酵产品；农药
大孔吸附树脂	血浆、尿中药物及其代谢物；中草药、中成药中成分；环保、农药、除草剂；食品中填加剂、色素等

表 2-80 固相萃取预处理短柱的应用实例

测试组分	萃取柱	分析方法①	参考文献
化妆品			
亚硝氨、亚硝基二乙醇胺	C_{18}	HPLC	*Drug and Cosmetics Ind*,1978;123(5):56
抑菌剂	C_{18}	RP/HPLC	*J. Am. Oil. Chem. Soc.*,1980;57(3):131
亚硝基二乙醇胺	C_{18}	示差脉冲极谱	*J. AOAC*,1982;65(4):850
能源、环保			
蒽、蒽酚、多环芳烃	C_{18}	RP/HPLC	*American Society for Testing and Materials*,1981;720:142
酚类	硅胶	HPLC	*J. Chromatogr. Sci.*,1982;20(9):436
多环芳烃	C_{18}	GC-EC	*J. Chromatogr.*,1984;312:247
二氯联苯胺	C_{18}	HPLC	*Anal. Chem.*,1979;51(2):216
草酸	C_{18}	HPLC	*J. Chromatogr.*,1981;210:540
多溴代联苯	C_{18},Florisil	GC-EC	*J. Chromatogr.*,1982;241(2):419
硫苯	C_{18}	HPLC	*Liquid Chromatogr.*,1984;2(2):122
氯酚	硅胶	LSC	*J Chromatogr.*,1984;310:41
Mg、Fe、Zn、Co 等金属有机化合物	硅胶	HPLC	*Marine Chem.*,1985;16:105
苯并吡喃酮	硅胶	RP-HPLC	*J. AOAC*,1985;68(5):935
有机铜、锌络合物	C_{18}	LSC,AAS	*Marine Chem.*,1986;18:85
食品、蔬菜			
组胺	C_{18}	RP/HPLC	*J. Chromatogr.*,1978;166:310
类胡萝卜素	硅胶	TLC	*J. Chem. Educ.*,1979;56(10):676
赤霉素	C_{18}	RP/HPLC	*J. Chromatogr.*,1980;198:449
维生素 D_3	硅胶	HPLC	*J. AOAC*,1980;63(5):1158
果糖、葡萄糖等	C_{18}	HPLC	*J. AOAC*,1980;63(3):476
维生素 D_2	硅胶、C_{18}	HPLC	*J. Liq. Chromatogr.*,1981;4(1):155
T-2毒素	C_{18}	RIA	*J. AOAC*,1981,64(1):156
T-2毒素	硅胶	GC/MS	*J. Chromatogr.*,1982;237:107
微量有机酸	C_{18}	RP/HPLC	*J. Aqric. Food Chem.*,1981;29(5):984
红甜菜素	C_{18}	TLC,HPLC	*Naren-Chomicus*,1982;12:193
咖啡因	硅胶	HPLC	*J. Liq. Chromatogr.*,1982;5(3):585
柠碱	C_{18}	HPLC	*J. Food,Sci.*,1984;49(4):1216
木糖	C_{18}	PC	*J. Chromatogr. Sci.*,1984;22:478
色素	C_{18}	TLC	*J. AOAC*,1984;67(5):1022
维生素 A、D	C_{18}	HPLC	*Analyst*,1984;109:489
维生素 C	C_{18}	HPLC	*J. Chromatogr. Sci.*,1984;22:485
维生素 D_3	硅胶	HPLC	*J. AOAC*,1984;67(2):271
生命科学			
核苷酸	硅胶	AEC	*Clin. Chem.*,1980;26(10):1430
胆汁酸	C_{18}	HPLC	*J. Liq. Chromatogr.*,1980;3(7):991
胆汁酸(9种)	C_{18}	HPLC	*Clin. Chim. Acta*,1982;119(1~2):41
神经节苷脂	C_{18}	TLC	*J. Neuro Chem.*,1980;35(1):266
卵巢肽松弛激素	C_{18}	GFC	
肽	C_{18}	RP/HPLC	*J. Chromatogr. Biomed. Appl.*,1981;224:472
D. L-甲状腺素	硅胶	CGC、GC/MS	*J. Chromatogr. Biomed. Appl.*,1981;226:383
前列腺素	C_{18},硅胶	HPLC	*J. Chromatogr. Biomed. Appl.*,1981;226(2):450
雌激素	C_{18}	GC、GC/MS	*Clin. Chem.*,1981;27(7):1186
垂体肽	C_{18}	RP/HPLC	*Tth Am. Peptide Symp.*,1981:785
道诺红菌素	C_{18}	RP/HPLC	*Cancer Chemother Pharmacol.*,1982;9:45
松弛肽	C_{18}	AAA、HPLC	*Endocrinology*,1981;108(2):726
新蝶呤	C_{18}	HPLC	*J. Chromatogr. Biomed. Appl.*,1982;227:61
毒扁豆碱	C_{18}	HPLC	*J. Liq. Chromatogr.*,1982;5(9):1619
脱落酸	C_{18}	RP/HPLC	*J. Liq. Chromatogr.*,1982;5(1):81
降(血)钙素	C_{18}	HPLC、TLC	*Biochim. Biophys. Acta*,1982;707(1):59
类固醇(10余种)	C_{18}	GPC、GC/MS	*Steroids*,1983;41(4):549
	C_{18}	HPLC	*Anal. Biochem.*,1983;134(2):309
	硅胶、氧化铝		*J. Chromatogr.*,1985;325(1):323
催产素	C_{18}	RIA	*Acta Endocrinol*,1983;103(2):180

续表

测试组分	萃取柱	分析方法①	参考文献
药物			
青霉素	C_{18}	HPLC	*J. Chromatogr.*, 1985; 345: 379
维生素 pp	C_{18}	RP/HPLC	*J. Chromatogr. Biomed. Appl.*, 1980; 221: 161
苯丙氨酸氮芥	C_{18}	RP/HPLC	*J. Chromatogr. Biomed. Appl.*, 1981; 224: 338
氯奎	C_{18}	HPLC	*J. Chromatogr.*, 1981; 225: 139
头胞菌素	C_{18}	RP/HPLC	*J. Chromatogr. Biomed. Appl.*, 1983; 275: 133
丝裂霉素	C_{18}	TLC、UV	*Therapeutic Drug Montoring*, 1984; 6(1): 173
前列腺素	C_{18}、硅胶	RIA	*J. Chromatogr. Biomed. Appl.*, 1984; 311: 39
类固醇激素	硅胶、氧化铝		*J. Chromatogr.*, 1985; 325(1): 323
叶酸,3-葡糖苷酸	C_{18}	HPLC	*J. Chromatogr. Biomed. Appl.*, 1985; 345: 241
链霉素	C_{18}	HPLC	*J. Chromatogr. Biomed. Appl.*, 1985; 343: 379
地塞米松	C_{18}		*J. Chromatogr. Biomed. Appl.*, 1985; 343: 231
牡荆葡基黄酮	C_{18}	RP/HPLC	*J. Chromatogr.*, 1986; 357: 233

① 该栏中各分析方法的缩写符号的含意为：
AEC——亲和交换色谱法；AAA——氨基酸分析法；AAS——原子吸收光谱法；CGC——毛细管气相色谱法；GC——气相色谱法；GC/MS——气相色谱-质谱联用；GC-EC——气相色谱-电子捕获检定器；GFC——凝胶过滤色谱法；GPC——凝胶渗透色谱法；HPLC——高效液相色谱法；LSC——液体闪烁计数法；PC——纸色谱法；RIA——放射免疫测定法；RP/HPLC——反相高效液相色谱；TLC——薄层色谱法；UV——紫外光谱法。

表 2-81 某些药物在 C_{18} 萃取柱上的吸附率、洗脱率、水中溶解度和离解常数

药物		吸附率/%	洗脱率/%	溶解度 $S/(g\cdot L^{-1})$	pK_a 或 pK_b
分类	药名				
弱酸性和中性	磺胺甲基异噁唑	0	99	0.5	5.6
	巴比妥	3	98	7.3	7.4
	磺胺二甲嘧啶	17	100	1.5	7.4
	茶碱	79	100	8.3	8.8
	苯巴比妥	95	97	1.2	7.3
	咖啡因	100	101	22	14
	苯妥英	100	95	几乎不溶	—
很弱的碱性	硝基安定	100	99	几乎不溶	—
	安眠酮	100	100	0.03	11.46
	三唑安定	100	100	—	—
弱碱性及含弱碱性基团	川芎嗪	100	57	—	—
	奎尼丁	100	0	0.5	5.4
	心得安	100	0	—	—
	氟哌啶醇	100	0	0.014	5.7
	四环素	100	0	1.7	—

第八节 新型萃取方法

一、超临界流体萃取

超临界流体萃取（SFE）采用 CO_2 作为溶剂，在超临界状态下得到最佳的萃取效果和分离效果的过程，与传统的水蒸气和低沸点的甲醇、乙醇、二氯甲烷有机溶剂萃取分离相比，具有显著的优点。CO_2 无毒、无味、无腐蚀、不燃烧、不残留且可在常温下操作，既不污染产品也不污染环境。SFE 可用于在化工生产中用于烃的分离、有机合成原料精制、共沸混合物的分离、反应原料回收、香料和化妆品生产的各种香料的分离、精制以及食品工业上咖啡的脱咖啡因、啤酒花和植物油的提纯、植物色素和鱼油的提取、发酵酒精的回收等，在制药和生物样品的提纯等方面更有广阔的应用前景，更有在环保方面的众多应用。可参见文献[5~8]。

二、双水相萃取

该法涉及两个水相，如以水相的聚乙二醇溶液和磷酸钾之类的盐类水溶液所构成的萃取体系。其主要优点是防止在生物制品后处理过程中使蛋白质变性或酶失活，革除了有机溶剂对蛋白质或酶制剂的有害作用。对双水相萃取法的研究正在深入进行中。

三、反 微 团

反微团包含一个水相内核并悬浮于有机溶剂中，水相内核的环境是亲蛋白质的，可从水相发酵液中提取蛋白质和其他生物制品，并可调整pH值、盐及表面活性剂浓度与类型、有机溶剂类型、萃取温度等条件的优化来提高选择性。对其机理的研究正在进一步深入中。

参 考 文 献

1 ［日］关根达也、长谷川佑子著，藤滕、廖史书等译.溶剂萃取化学.北京：原子能出版社，1981，4

2 王应玮，梁树权.化学分析中的分离方法.上海：上海科技出版社，1981

3 米勒 J.M.著，叶明吕、俞誉福、唐静娟译.化学分析中的分离方法.上海：上海科技出版社，1981

4 秦启宗、毛家骏、金忠翎、陆志仁.化学分离法.北京：原子能出版社：1984

5 Bartle，Keith D.，Clifford，Tony A. SFE and SFC of lipids and related compounds. Adv. Appl. Liquid Res.，1992；1：217～264

6 Wilson I. D.，Davis P.，Ruane R. J.，SFC and SFE of pharnaceulids. Adv. Appl. Liquid Res.，1993：74～103

7 Fukuzato R.，Saito M.，Ogasaharo J.，Nagahama K. Recent advances in applications of SFE and SFC in Industry. Fractionation packed column SFC and SFE，1994：137～155

8 McNully M.，Ellen P. Advances in environmental SFE. Anal. Chem.，1995；67（9）：308A

第三章　离子交换分离法

本章包括利用离子交换剂的色谱分离和非色谱分离法。

第一节　名词与术语

一、交换容量

单位质量干树脂或单位体积湿树脂所能交换的1价离子的物质的量，称为树脂的交换（容）量。一般在（2～9）$mol \cdot kg^{-1}$。其测定方法如下：

1. 强酸型阳离子交换树脂

先用（1～2）$mol \cdot L^{-1}$ HCl处理树脂使成氢型，取一定量处理过的树脂装入交换柱，用蒸馏水以（25～30）$ml \cdot min^{-1}$的流量清洗树脂层至中性。用$1mol \cdot L^{-1}$ NaCl溶液以（3～5）$ml \cdot min^{-1}$流速通过树脂，流出液用标准NaOH溶液滴定，以甲基红为指示剂（也可以酚酞为指示剂）。然后折算成1kg干树脂（或每升湿树脂）所消耗NaOH的物质的量，即为此树脂的交换（容）量。

2. 弱酸性阳离子交换树脂

取一定量氢型交换树脂装入交换柱中，然后以一定体积（过量）的标准碱溶液通过树脂，再用蒸馏水洗净，合并流出液，用标准酸溶液滴定上述合并的流出液（以甲基红为指示剂）。由净耗的标准碱的物质的量（mmol）计算出该树脂的交换（容）量。

3. 强碱性阴离子交换树脂

将氢氧型阴离子交换树脂，用蒸馏水洗至馏出液为中性后，取一定量装入交换柱中，以约5%氯化钠溶液洗至流出液为中性，然后用标准酸溶液滴定流出液，以甲基红为指示剂。由消耗的标准酸的物质的量（mmol）及所取树脂量计算该树脂的交换（容）量。

4. 弱碱性阴离子交换树脂

取一定量氢氧型阴离子交换树脂装入交换柱中，以一定体积（过量）的标准酸溶液通过树脂，用水洗净，合并流出液，然后用标准碱溶液滴定上述合并的流出液，以甲基红为指示剂。从净耗的标准酸的物质的量（mmol）计算出该树脂的交换（容）量。

离子交换树脂的交换量与交联度和含水量有关，见表3-1。

表3-1　离子交换树脂的交换容量与交联度和含水量的关系

w_{DVB}/%①	水分含量/%	交换容量		w_{DVB}/%①	水分含量/%	交换容量	
		$mol \cdot kg^{-1}$	$mol \cdot L^{-1}$			$mol \cdot kg^{-1}$	$mol \cdot L^{-1}$
4.0	62.6	4.81	1.27	12.5	40.8	5.12	2.47
8.5	48.6	4.79	1.87	15.0	35.4	4.81	2.65
10.0	43.1	5.07	2.30				

① w_{DVB}/%为二乙烯苯的质量分数，代表树脂的交联度。

二、交联度

离子交换树脂的母体是具有立体网状结构的高聚物。为使单体上下左右聚合成立体网状

结构，在制备时加入一种物质，这种物质称为交联剂（如二乙烯苯DVB)；交联剂在原料总质量中所占的质量分数，称为树脂的交联度，通常以w_{DVB}/%表示。Dowex 型树脂的交联度，在其型号上标出。例如 Dowex 50X4 是含 4%二乙烯苯、含 96%苯乙烯和其他单体乙烯基单位。

交联度的大小不仅影响离子交换剂的溶解度（使树脂在水中的溶解度可忽略不计），而且也影响它们的机械稳定性、交换容量、吸水性、泡胀度、选择性以及抗化学性和抗氧化性等。交联度越大，吸水时膨胀就越小，树脂越不易破损。交联度大，选择性高，并改善抗化学性和抗氧化性。

但交联度也不宜过大，过大则形成的网状结构太紧密，网间空隙太小，阻碍外界离子扩散入树脂相内，降低离子交换平衡速度；同时，体积较大的离子则不能进入树脂相进行交换。

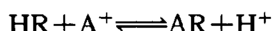
一般树脂的交联度为 2%～24%，常见的是 8%左右。

必须注意：交联度的大小，对阳离子交换剂和阴离子交换剂的含义是不同的。

在具体工作中，选用何种交联度的树脂，还决定于分离对象。例如在中草药的分离提取工作中，由于多为分子量较大的有机化合物，所以一般采用较小交联度的树脂（1%～4%），这种树脂的网状结构较稀疏，容易吸附大的离子，所以适用于有机碱、有机酸及络离子的吸附，由于离子或分子在这种树脂中扩散速度快，离子的吸附和洗脱较容易。

三、选择性、选择系数（分离因数）

离子交换反应是一个可逆反应，服从质量作用定律。例如当氢型阳离子交换树脂HR 与金属离子 A^+溶液放在一起，树脂上的 H^+离子与溶液中的 A^+离子进行交换，最后达到平衡。



$$HR + A^+ \rightleftharpoons AR + H^+$$

平衡时，树脂中和溶液中两种离子浓度的关系是：

$$k_H^A = \frac{[A^+]_{树脂} \cdot [H^+]_{溶液}}{[H^+]_{树脂} \cdot [A^+]_{溶液}} \quad 或 \quad \frac{[\bar{A}]\ [H^+]}{[\bar{H}^+]\ [A^+]}$$

若这种氢型阳离子交换树脂和溶液中另一离子 B^+进行交换，平衡时：

$$k_H^B = \frac{[B^+]_{树脂} \cdot [H^+]_{溶液}}{[H^+]_{树脂} \cdot [B^+]_{溶液}} \quad 或 \quad \frac{[\bar{B}]\ [H^+]}{[\bar{H}^+]\ [B^+]}$$

对于任何型式的树脂（BR)，与 A^+发生交换作用时，则其通式为 $k_B^A = \frac{[\bar{A}]\ [B^+]}{[\bar{B}]\ [A^+]}$

k_B^A 称为交换系数，其值随着实验条件的变化而变化，在考虑 A 和 B 的活度时才是常数。

$$K_B^A = k_B^A \cdot \frac{\bar{\gamma}_A}{\bar{\gamma}_B} \cdot \frac{\gamma_B}{\gamma_A} \quad (\gamma\ 为活度系数)$$

但 K 值不易测定，在实际工作中，常用分配系数 K_D 来表示。

$$K_D\ (或\ D) = \frac{树脂中离子浓度\ (mmol \cdot g^{-1})}{溶液中离子浓度\ (mol \cdot L^{-1})}$$

其单位一般为 $ml \cdot mg^{-1}$或 $ml \cdot g^{-1}$。

同一溶液中 A、B 两种离子对同一交换剂的分配系数之比，称为选择系数（分离因数 K_s)，为 A、B 两种离子在两相中的摩尔分数之比。

$$K_s = \frac{[A]_{树脂} / [B]_{树脂}}{[A]_{溶液} / [B]_{溶液}}$$

由于在树脂中的离子活度是不能测定的，故 K_s 为非动态的平衡常数，而仅为按实际工作中所需要而定的系数。

选择系数受下列因素的影响：

(1) 可交换离子（大小和电荷）；

(2) 交换剂的性质，即交换剂颗粒大小、交联度、交换容量和官能团类型等；

(3) 溶液中可交换和不可交换的离子的总浓度和浓度比，溶液中其他物质的类型和含量；

(4) 反应时间。

四、始漏点和始漏量

交换过程中，随试液的不断加入交界层（树脂层中部分被分离离子所交换而部分未被交换的层次）逐渐下移，当流出液开始出现被交换离子时称为始漏点，此时交换于柱上的离子的物质的量称为始漏量，始漏量总小于交换容量。

五、离子对树脂的亲和性

各种离子在离子交换树脂上的选择系数和分配系数均反映了离子对树脂亲和力的大小，与所交换离子的本身性质、树脂性质、溶液组成等许多因素有关。但至今无完善理论能预测，以下为所总结的经验规律。

① 树脂的交联度越大，选择系数越大（见表 3-2）。

② 稀溶液时，树脂对离子的选择性与价态成正比，如氢型阳离子交换树脂对不同价态离子的选择系数次序为：$Th^{4+}>Ce^{3+}>Ca^{2+}>Na^{+}$。

③ 在稀溶液中，同价态离子的选择系数随水合离子半径减小而增大。通常有以下次序：

一价离子　$Tl^{+}>Ag^{+}>Cs^{+}>Rb^{+}>K^{+}>NH_4^{+}>Na^{+}>Li^{+}$；

二价离子　$Ba^{2+}>Pb^{2+}>Sr^{2+}>Ca^{2+}>Ni^{2+}>Cd^{2+}>Cu^{2+}>Co^{2+}>Zn^{2+}>Mg^{2+}>UO_2^{2+}$；

三价离子　$La^{3+}>Ce^{3+}>Pr^{3+}>Eu^{3+}>Y^{3+}>Sc^{3+}>Al^{3+}$；

各种阴离子　$Cit^{3-}>SO_4^{2-}>C_2O_4^{2-}>I^{-}>NO_3^{-}>CrO_2^{2-}>Br^{-}>SCN^{-}>Cl^{-}>COO^{-}>Ac^{-}>F^{-}$；$OH^{-}$在强碱性树脂上介于$Ac^{-}$与$F^{-}$间。

第二节　离子交换剂

本节介绍各种离子交换剂的主要性能。表 3-2 介绍一些天然阳离子交换剂；表 3-3 介绍粘土矿物的离子交换物质；表 3-4 至表 3-10 介绍离子交换树脂；其中表 3-7 为国产常用离子交换树脂。表 3-11 和表 3-12 介绍无机离子交换剂。表 3-13 介绍纤维素离子交换剂；表 3-14 介绍葡聚糖离子交换剂；表 3-15 介绍煤离子交换剂；表 3-16 介绍一些离子交换膜；表 3-17、表 3-18 介绍高效离子离子交换剂。

一、天然阳离子交换剂

表 3-2　天然阳离子交换剂

基体	矿物或商品名称	生产厂所在国	官能团	交换容量		操作条件		物理形状	备注
				mol·kg⁻¹（干）	mol·L⁻¹（湿）	最高操作温度/℃	pH 范围		
煤	Dusarits	荷兰	$-SO_3^-$ $-COONa$		0.7(强) 0.35(弱)	80	0～14	颗粒	多官能团
	Imac C19	荷兰	$-SO_3^-$		0.3(强)	80	4～14	颗粒	多官能团

续表

基　体	矿物或商品名称	生产厂所在国	官能团	交换容量 mol·kg⁻¹（干）	交换容量 mol·L⁻¹（湿）	操作条件 最高操作温度/℃	操作条件 pH 范围	物理形状	备　注
			—COOH		1.0(弱)				
煤	Soucol	英	$—SO_3^-$	1.8	0.6	30		颗粒	
	Zeokarb-H	美	$—SO_3^-$						
			—COOH	1.6	0.56	70	0～8.5	颗粒	中等酸度
褐煤	比利时莫尔煤美国爱达荷煤		—COOH	0.45 在 pH 为 4.1 时 0.02～1.08					
泥煤	波兰煤			0.05～0.4					
绿砂(稳定)	Zerolik	英							
绿砂(稳定)	Zeodur	美	$—AlO_2Na$	0.11	0.14	60	6.2～8.0	颗粒	Na 型

表 3-3　粘土矿物的离子交换物质

矿　　物	组成单位或化学式	交换容量/mol·kg⁻¹
纤维状		
绿坡楼石		0.10～0.35
海泡石	$Mg_9Si_{12}O_{30}(OH)_6(OH_2)_4 \cdot 6H_2O$	0.20～0.45
坡缕石	$Mg_5Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 2H_2O$	0.20～0.36
薄片状		
海绿石	$Na_2Mg_4Si_7AlO_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$	0.05～0.40
多水高岭石	$Al_4Si_4(OH)_8O_{10} \cdot 8H_2O$	0.60
高岭石	$Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$	0.036～0.18
蒙脱石	$Na_{0.66}Al_4Si_{7.34}Al_{0.66}O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$	0.70～1.30
皂石	$Na_{0.66}Mg_6Si_{7.34}Al_{0.66}O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$	0.76
蛭石	$Ca_{0.7}Al_6[(Al,Si)_8O_{20}](OH)_4 \cdot 8H_2O$	0.80～2.00
伊利石	$KAl_4(Si_7AlO_{20})(OH)_4$	0.1～0.4

二、重要的离子交换树脂

表 3-4　合成的阳离子交换树脂

商品名称	生产厂所在国	官能团	离子类型	交换容量 mol·kg⁻¹（干）	交换容量 mol·L⁻¹（湿）	物理特性 水分含量/%	物理特性 粒径/mm	操作条件 最高操作温度 θ/℃	操作条件 pH 范围	备　注
聚苯乙烯原料加聚形成的颗粒										
AllasionCS	法	$—SO_3^-$					0.3～0.6	110	1～14	
Amberlite IRN-77	美	$—SO_3^-$	H	4.7		55	0.3～1.2			核纯
Amberlite XE-100		$—SO_3^-$	Na	4.5	1.5	56～60		120	0～14	≈5%DVB
Amberlite IRN-163	美	$—SO_3^-$	Li	4.6		55	0.3～1.2	150		核纯
Amberlite IRN-169	日	$—SO_3^-$	NH_4	4.4		55	0.3～1.2	150		核纯
Amberlite IRN-218	日	$—SO_3^-$	Li	4.6		55	0.3～1.2	150		核纯
Amberlite IR-112		$—SO_3^-$			1.9					
Amberlite IR-120	日	$—SO_3^-$	Na	4.3～5	1.9	44～48	0.3～1.2	120	0～14	≈8%DVB
Amberlite IR-122	日	$—SO_3^-$	Na	4.3～5	2.1	39～43	0.3～1.2	120	0～14	≈10%DVB
Amberlite IR-124	日	$—SO_3^-$	Na	4.3～5	2.2	37～41	0.3～1.2	120	0～14	≈12%DVB
Amberlite 200		$—SO_3^-$	Na	4.3	1.75	46～51	0.3～1.2	120	0～14	“大网状”树脂
Amberlite 200C		$—SO_3^-$	Na	4.3	1.75	46～51		120	0～14	“大网状”树脂
Amberlyst 15（适用于非水的）		$—SO_3^-$		4.9	1.2	60～66		120	0～14	“大网状”树脂
Diaion SK 1A	日	$—SO_3^-$	Na	—	1.9	43～50	0.3～1.2	120	0～14	≈8%DVB
Diaion SK 1B	日	$—SO_3^-$	Na	—	1.9	43～50	0.3～1.2	120	0～14	≈8%DVB
Diaion SK-102		$—SO_3^-$	Na	—	0.6	72～82	0.3～1.2	120	0～14	≈2%DVB
Diaion SK-103		$—SO_3^-$	Na	—	0.9	64～74	0.3～1.2	120	0～14	≈3%DVB
Diaion SK-104		$—SO_3^-$	Na	—	1.2	57～67	0.3～1.2	120	0～14	≈4%DVB
Diaion SK-106		$—SO_3^-$	Na	—	1.6	47～57	0.3～1.2	120	0～14	≈6%DVB
Diaion SK-110		$—SO_3^-$	Na	—	2.0	35～45	0.3～1.2	120	0～14	≈10%DVB
Diaion SK-112		$—SO_3^-$	Na	—	2.1	32～42	0.3～1.2	120	0～14	≈12%DVB
Diaion SK-116		$—SO_3^-$	Na	—	2.1	27～37	0.3～1.2	120	0～14	≈16%DVB
Dowex 50-X8	美	$—SO_3^-$	H	5.0	1.7	53	0.3～0.8	150		≈8%DVB
										≈4%DVB

续表

商品名称	生产厂所在国	官能团	离子类型	交换容量		物理特性		操作条件		备注
				$mol\cdot kg^{-1}$（干）	$mol\cdot L^{-1}$（湿）	水分含量/%	粒径/mm	最高操作温度 θ/℃	pH范围	
聚苯乙烯原料加聚形成的颗粒										
Dowex 50W-X4		$—SO_3^-$	H	5.0	1.7	53	0.3～0.8	150		代替 Dowex 50 树脂
Dowex 50W-X8	美	$—SO_3^-$	Na	4.8	1.9	42～48	0.3～0.8	150		≈8%DVB
Dowex 50W-X10		$—SO_3^-$	H	—	1.9	46～52	0.3～0.8	150		≈10%DVB
Dowex 50W-X12		$—SO_3^-$	H	—	2.1	42～48	0.3～0.8	150		≈12%DVB
Dowex 50W-X16		$—SO_3^-$	H	—	2.3	36～42	0.3～0.8	150		≈16%DVB
Dowex MPC-1		$—SO_3^-$	H	4.5～4.9	1.6～1.8	—	0.4～1.2	300		大孔
Duolite C-20	美	$—SO_3^-$	Na	5.1	2.2	45～51	0.3～1.2	150		≈8%DVB
Duolite C-25		$—SO_3^-$	Na	5.1	1.7	55～62	0.3～1.2	120		多孔树脂；≈5%DVB
Duolite ES-63		$—PO_3^-$	H	6.6	3.3	—	0.3～1.2	100	4～14	中等的酸
Imac C-12	荷兰	$—SO_3^-$	Na	—	2.0	—	0.3～1.2	120	0～14	
Imac C-16P		$—SO_3^-$	Na	—	2.1	—	0.3～1.2	120	0～14	
Ionac C-240	美	—								
Kastel C-300	意	$—SO_3^-$	Na	4.25	—	45	0.3～1.2	120	0～14	≈8%DVB
Kastel C-300AGR	意	$—SO_3^-$	Na	4.5～4.7	—	45	0.3～1.2	120	0～14	≈12%DVB
Kastel C-300P		$—SO_3^-$	Na	—	1.7	53	0.3～1.2	120	0～14	非常多的孔
KF-1	俄罗斯	$—PO_3^{2-}$	—	5.0	—	—	—	—	—	中等酸
KF-2	俄罗斯	$CH_2PO_3^{2-}$ 和 PO_3^{2-}	—	7.0	—	—	—	—	—	中等酸
KU-2-8	俄罗斯	$—SO_3^-$	Na,H	4.7	—	60	0.3～1.5	120	—	≈8%DVB；2%、8%、12%、16%
KU-2-8-CHS	俄罗斯	$—SO_3^-$	H	4.7	—	45～65	0.4～1.5	—	—	也适用特级纯
Lewatit S-100	德	$—SO_3^-$	—	4.75	2.5	40～45	0.5～1.0	120	0～14	≈8%DVB
Lewatit S-115	德	$—SO_3^-$	—	4.6	2.4	40～45	0.3～2.0	120	0～14	对氧化剂有较高抵抗力
Lewatit SP-100		$—SO_3^-$	—	4.75	1.3	—	0.3～1.4	120	0～14	大孔
Mykion PS	匈牙利	$—SO_3^-$	—	4.0	1.57	—	—	—	—	
Mykion PSM		$—SO_3^-$	—	4.0	1.0	—	—	—	—	
Permutit Q	美	$—SO_3^-$	Na,H	4.6	1.9	45～55	0.3～1.2	120	0～13	≈10%DVB
Permutit QB		$—SO_3^-$	Na,H	5.0～4.6	2.1～1.9	45～55	0.3～1.2	120	0～13	≈12%DVB
Permutit QC		$—SO_3^-$	Na	5.0	2.1	45～55	0.3～1.2	120	0～13	≈15%DVB
Permutit QR		$—SO_3^-$	Na	3.9	1.7	45～55	0.3～1.2	120	0～14	对氧化条件有高的稳定性
Permutit NQ (H,NH_3,Li)		$—SO_3^-$	H,NH_4,Li	4.6	1.8	45～55	0.3～1.2	120	0～13	核化学纯
Permutit NQ^{7}Li		$—SO_3^-$	^7Li	4.6	1.8	45～55	0.3～1.2	150	—	核化学纯
Permutit RS	德	$—SO_3^-$	Na	5.2	2.2	—	0.3～1.2	150	—	核化学纯
Resexp	英	$—SiO_3^-$	Na	4.8	2.0	—	0.3～1.2	120	—	
S-Katex	捷克	$—SO_3^-$	H	4.9	0.5	—	0.3～1.2	120	0～14	
SDV	俄罗斯	$—SO_3^-$	—	4.2	—	—	0.3～1.4	—	—	优质细粉
WolfatitKPS	德	$—SO_3^-$	Na	4.5	1.8	45～53	0.3～1.2	115	3～14	
WolfatitR(H,L,K,N)	德	$—SO_3^-$	H,Li,K 和 NH_4	—	1.8	—	0.3～1.2	115	3～14	核化学纯
Zeokarb 215		$—SO_3^-$			0.9					苯酚缩聚物
Zerolit 225	英	$—SO_3^-$	Na	4.8	2.1	45～50	0.3～1.2	120	0～14	标准树脂 8% DVB；也有用 1%、2%、4%、5%、12%及 20%DVB 者

续表

商品名称	酸型	生产厂所在国	官能团	离子类型	交换容量		物理特性		操作条件		备注
					mol·kg^{-1}（干）	mol·L^{-1}（湿）	水分含量/%	粒径/mm	最高操作温度 θ/℃	pH范围	
乙烯基加聚物（丙烯酸、甲基丙烯酸类）											
Amberlite IRC-50	弱	美	—COO^-	H	10.0～10.2	3.5	43～53	0.3～1.2	120	5～14	容量（在碱性介质中）；珠状
Amberlite IRC-84	弱		—COO^-	H	10.0	3.5	43～50	0.3～1.2	150	4～14	
CFB-P	强	德	—OSO_3^-	—	—	—	—	—	100	—	
Duolite CS-101	弱	美	—COO^-	H	10.0	3.5	—	0.3～1.2	100	—	≈10%DVB；颗粒
Ionac C-270		美									
Imac Z5	弱	荷兰	—COO^-	H	—	3.0	—	0.3～1.2	100	4～14	颗粒
Kastel C-100	弱	意	—COO^-	H	—	3.0	45～50	0.3～1.2	110	0～14	颗粒；≈10% DVB
Karboxylovy	弱	捷克	—COO^-	H	10.0	3.5	—	0.3～1.2	120	5～14	颗粒
KB-1	弱	俄罗斯	—COO^-	—	10.0	—	—	0.3～1.5	—	—	颗粒
KB-2	弱	俄罗斯	—COO^-	—	10～11	—	—	0.3～1.0	—	—	颗粒
KB-3	弱	俄罗斯	—COO^-	—	6～7	—	—	0.3～1.5	—	—	颗粒；丙烯腈-二乙烯苯
KB-4P-2	弱	俄罗斯	—COO^-	Na	9.5	—	—	0.25～1.0	—	—	颗粒
KU	弱	俄罗斯	—COO^-	—	6.0	—	—	0.25～1.5	—	—	优质细粉
KF-3	中	俄罗斯	—PO_3^{2-}	—	3.5	—	—	—	—	—	
KF-4	中	俄罗斯	—$CH_2PO_3^{2-}$	—	5.5	—	—	—	—	—	
KU-3	强	俄罗斯	—SO_3^-	—	5.5	—	—	—	—	—	优质细粉
Mykion KMK	弱	匈牙利	—COO^-	—	8.6	1.2	—	—	—	—	
Mykion CP	弱	匈牙利	—COO^-	—	8.0	2.8	—	—	—	—	
Permutit C	弱	德 美	—COO^-	H	10.0	4.0	—	—	100	6～14	颗粒
Permutit H-70	弱		—COO^-	H	6.5	2.4	40～50	0.3～1.2	120	5～14	颗粒
Wolfatit CP	弱	德	—COO^-	Na	10.0	3.5	43～53	0.5～2.0	100	7	≈5%DVB；颗粒
Zeokarb 216	弱		—COO^-			1.1					苯酚缩聚物
Zerolit 226	弱	英	—COO^-	H	10.0	3.5	—	0.3～1.2	100	—	颗粒；也有用 2.5 和 4.5%DVB 者
苯酚树脂											
Dorolit FK-22	强	匈牙利	—SO_3^-，—OH	—	2.7	0.6	—	—	—	—	优质细粉
Dowex CCR-1	弱	美	—COO^-，—OH	H	—	1.4	—	0.3～0.8	100	—	粒状
Duolite C-3	强	美	—SO_3^-	H	2.9	1.2	—	0.3～2.0	60	0～9	颗粒；—$CH_2SO_3^-$基团
Duolite C-10	强	美	—SO_3^-	H	2.9	0.6	—	0.3～2.0	40	0～9	颗粒；—$CH_2SO_3^-$基团
Lewatit KSN	强	德	—SO_3^-	—	4.0	1.6	45～50	0.3～1.5	30	0～8	粒状
Lewatit CNS	强和弱	德	—SO_3^-，—COO^-	H	5.0	2.5	36～43	0.3～1.6	40	0～10	粒状
Lewatit CNO	弱	德	—COO^-	—	4.0	2.4	30～35	0.3～1.6	40	0～10	粒状
MSF-3	弱	俄罗斯	—SO_3^-，—OH	—	4.3	—	—	0.3～2.0	—	—	优质细粉
Mykion FG	强	匈牙利	—$CH_2SO_3^-$，—OH	—	2.8	0.9	—	—	—	—	
Mykion P	强	匈牙利	—OH	—	2.2	0.65	—	—	—	—	
NSF	强	俄罗斯	—SO_3^-	—	3.0	—	—	0.3～1.5	—	—	优质细粉
Permutit H	弱	美	—COO^-	—	5.0	1.9	—	—	65	—	粒状
Permutit H		德	—COO^-	—	4.0	—	—	—	40	—	粒状
Resex W	弱	英	—COO^-	—	2.5～3.0	—	—	—	—	—	粒状
RF	中	俄罗斯	—PO_3^{2-}	—	4.3	—	—	—	—	—	
SN	强	俄罗斯	—SO_3^-，—OH	—	5.2	—	—	0.3～1.5	—	—	优质细粉
SNF	强	俄罗斯	—SO_3^-，—OH	—	5.2	—	—	0.3～1.5	—	—	优质细粉
FN-Katex	强	捷克	—SO_3^-	H	—	0.54	—	0.3～1.5	—	1～9.5	颗粒，优质细粉

续表

商品名称	酸型	生产厂所在国	官能团	离子类型	交换容量 mol·kg^{-1}（干）	mol·L^{-1}（湿）	物理特性 水分含量/%	粒径/mm	操作条件 最高操作温度 θ/℃	pH范围	备注
苯酚树脂											
KB-5	弱	俄罗斯	—CH_2COO^-，—OH		7.5	—	—	0.25～1.5	—	—	
KU-1	强	俄罗斯	—SO_3^-，—OH	—	1.0	—	50	0.3～3.0	—	—	暗褐色颗粒
KU-1G	强	俄罗斯	—SO_3^-，—OH	—	4.5	—	50	0.3～2.0	—	—	颗粒，黑色或褐色
KRFU	弱	俄罗斯	—COO^-	—	4.0	—	—	0.25～1.5	—	—	优质细粉
KU-5	强	俄罗斯	—SO_3^-	—	5.0	—	—	0.3～2.0	—	—	颗粒，优质细粉
KU-6	强或弱	俄罗斯	—SO_3^-，—COO^-	—	5.5	—	—	—	—	—	
KU-6F	强或弱	俄罗斯	—COO^-	—	5.6	—	—	—	—	—	
KU-7	强或弱	俄罗斯	—COO^-	—	5.5	—	—	—	—	—	
KU-8	强或弱	俄罗斯	—SO_3^-，—COO^-	—	6.0	—	—	—	—	—	
KU-9	强	俄罗斯	—SO_3^-，—OH	—	6.0	—	—	—	—	—	优质细粉
KU-21	强	俄罗斯	—SO_3^-	—	5.5	—	—	—	—	—	优质细粉
Staionit	强	捷克	—$CH_2SO_3^-$	Na	—	0.2	—	0.5～2.5	—	1～9.5	优质细粉
F-extra	强		—OH								
Wolfatit F		德	—SO_3^-	Na	2.9	—	—	0.3～1.5	50	—	粒状
Wolfatit P	强	德	—SO_3^-	Na	1.9	—	—	0.3～1.5	50	—	粒状
Wolfatit CN	弱	德	—COO^-	Na	2.0	—	—	0.3～1.5	30	—	粒状
Wolfatit CV	弱	德	—COO^-	—	4.0	1.6	40～50	0.3～1.5	40	0～8	粒状
Zerolit 215	强	英	—SO_3^-，—OH	Na	—	0.92	—	0.3～1.2	40	0～9	粒状
Zerolit 216	弱	英	—COO^-，—OH	H	2.5	1.1	—	0.3～1.2	30	0～9	粒状

合成的阴离子交换树脂主要性能见表 3-5(a)～表 3-5(c)。

表 3-5(a)　强碱聚苯乙烯加聚物交换树脂

商品名称	生产厂所在国	离子类型	交换容量 mol·kg^{-1}（干）	mol·L^{-1}（湿）	物理特性 水分含量/%	粒径/mm	操作条件 最高操作温度 θ/℃	pH范围	备注
强碱聚苯乙烯加聚物									
I 型[①]									
Amberlite IRA-400	美	Cl	3.7	1.4	42～88	0.3～0.08	60(OH)	0～14	颗粒，约 8%DVB，400℃时用大颗粒
Amberlite IRA-401	日	Cl	3.5	1.0	53～58	0.3～0.8	60(OH)	0～14	颗粒，多孔
Amberlite IRA-401S	日	Cl	3.4	0.8	59～65	0.3～0.8	60(OH)	0～14	颗粒，多孔
Amberlite IRA-402		Cl	4.4	1.25	50～57	0.3～1.2	80(Cl) 60(OH)	0～14	颗粒，多孔
Amberlite IRA-900		Cl	4.4	1.0	60～64	0.3～1.2	60(OH)	0～14	颗粒、多孔，平均孔径 25nm
Amberlite IRA-904		Cl	2.6	0.7	56～62	0.3～1.2	60(OH)	0～14	颗粒、多孔，平均孔径 64.5nm
Amberlite IRN-78		OH	3.5	—	60	0.3～1.2	60(OH)	—	反应堆级
Anoioit AV17			3.4						
EDEIO			7.8						
AV-15	俄罗斯	—	3.0	—	—	—	—	—	颗粒
AV-17-6		Cl	4.3	—	40～60	0.35～1.2	50	—	颗粒，6%DVB
AV-17-8	俄罗斯	Cl	3.8～4.5	—	40～60	0.35～1.2	50	—	颗粒，8%DVB
AV-17-8	俄罗斯	—	3.4	—	—	0.4～1.2	—	—	颗粒，特殊孔隙度
Diaion SA-10A	日	Cl	—	1.2	43～47	0.3～1.2	60(OH)	0～12	颗粒，8%DVB
Diaion SA-101	日	Cl	—	0.85	50～65	0.3～1.2	60(OH)	0～12	颗粒，多孔，低交联度
Diaion SA-11A	日	Cl	—	0.85	55～65	0.3～1.2	60(OH)	0～12	颗粒，多孔，4%DVB
Diaion SA-100		Cl	—	1.0～1.3	50～60	0.07～0.15	—	0～12	颗粒，分析用
De Acidite FF	法	Cl	4.0	1.6					颗粒，7%～9%DVB
Dowex 1	美	Cl	3.5	1.33	43	0.3～0.8	50	0～14	颗粒，1%～16%DVB

续表

商品名称	生产厂所在国	离子类型	交换容量		物理特性		操作条件		备注
			mol·kg^{-1}（干）	mol·L^{-1}（湿）	水分含量/%	粒径/mm	最高操作温度 θ/℃	pH范围	
强碱聚苯乙烯加聚物 I型[①]									
Dowex 21K	美	Cl	4.5	1.25	57	0.3~0.8	50	0~14	颗粒；改善了机械稳定性
Dowex 11	美	Cl	4.0	1.24	57	0.3~0.8	50	0~14	颗粒；铀的回收
Duolite A-101D	美	Cl	4.2	1.4	50~55	0.3~1.2	60(OH)	0~14	颗粒
Duolite ES-111	美	Cl	4.7	1.0	45~50	0.3~1.2	40(OH)	0~14	有限量；颗粒
Imac S5-40	荷兰	Cl	—	1.0	55	0.4~0.85	50(OH)	0~14	颗粒
Imac S5-50		Cl	—	1.2	—	0.4~0.85	50(OH)	0~14	颗粒
Ionac A-540	美	Cl		—	—	0.3~1.0	60(OH)	0~14	颗粒
Kastel A-500	意	Cl	3.0	—	—	0.3~1.0	60(OH)	0~14	颗粒，多孔
Kastel A-500P	德	Cl	3.3						
Lewatit M-500		Cl	4.0	1.6	—	0.3~1.2	70	0~14	颗粒
Lewatit MP-500		Cl	4.0	1.2	—	0.3~1.6	70	0~14	颗粒，多孔
Lewatit M-600		—	3.7	1.6	—	0.3~1.2	40	0~14	颗粒，多孔
Lewatit MP-600		—	3.7	1.1	—	0.3~1.5	40	0~14	颗粒，多孔
Nalcite SBR-P									多孔
Permutit ESB	德	Cl	3.2	1.2	—	—	70	—	颗粒
Permutit ESB-26		Cl	3.3	1.3	—	—	70	—	颗粒
Permutit S-1	美	Cl	3.6	1.0	50~60	0.3~1.2	100	0~14	颗粒
Permutit NS1		OH	3.5	1.0	50~60	0.3~1.2	60	0~14	颗粒，核化学纯
Resenex HBL	英	—	3.5	1.5	—	—	60	—	颗粒
Resenex HBT		—	3.5	—	—	—	60	—	颗粒
S-8-TM anex	捷克	Cl	3.45	1.35	—	0.3~0.8	40(OH)	0~12	
Wolfatit ES	德	Cl	3.5	0.5	65~75	0.5~2.0	60(OH)	2~10	
Wolfatit SBT	德	Cl	3.0	0.9	53~63	0.6~2.0	—	0~14	铀的回收，颗粒
Wolfatit SBW	德	Cl	3.5	0.9	58~68	0.3~1.5	60	0~11	颗粒
Wolfatit RO		OH	—	0.9	—	0.3~1.5	60	0~14	颗粒，核化学纯
Zerolit FF-1P	英国	Cl	4.0	1.2	—	0.3~1.2	60	—	颗粒，7%~9%DVB
Zerolit K-MP		Cl	—	—	—	—	—	—	颗粒，大孔
强碱聚苯乙烯加聚物 II型[②]									
Amberlite IRA-410	美	Cl	3.3	1.40	40~45	0.3~0.8	40(OH)	0~14	接近8%DVB；颗粒
Amberlite IRA-910	日	Cl	—	1.10	55~60	0.3~0.8	40(OH)	0~14	颗粒，大网状
Amberlite IRA-911	日	Cl	2.7	0.9	42~44	0.3~1.2	40(OH)	0~14	颗粒，大网状
Diaion SA 20A	日	Cl	—	1.3	40~45	0.3~1.2	40(OH)	0~12	颗粒
Diaion SA 21A	日	Cl	—	0.8	55~65	0.3~1.2	40(OH)	0~12	颗粒，多孔
Dowex 2	美	Cl	3.5	1.33	37	0.3~0.8	30(OH)	0~14	颗粒，2%~16%DVB
Duolite A-102D	美	Cl	4.2	1.4	45~50	0.3~1.2	40(OH)	0~14	颗粒，多孔
Imac S5-52	荷兰	Cl	—	1.2	—	0.4~0.85	40(OH)	0~14	颗粒
Ionac A-550	美								
Kastel A-300	意	Cl	3.2	—	45	0.3~1.2	40(OH)	0~14	颗粒
Permutit ES	德	Cl	3.2	1.2	—	—	40	—	颗粒
Permutit ES-26		Cl	3.3	1.3	—	—	40	—	颗粒
Permutit S-2	美	Cl OH，SO_3	3.5(Cl) 3.5(OH，SO_3)	1.3	45~55	0.3~1.2	100(Cl) 60(OH，SO_3)	0~14	颗粒
S-8-Danex	捷克	Cl	3.45	1.35	—	0.3~0.8	40(OH)	0~12	颗粒
Wolfatit SBK	德	Cl	3.0	1.0	35~45	0.3~1.5	40(OH)	0~10.5	颗粒，6%~8%DVB
Zerolit N-1P	英	Cl	—	1.10	—	0.3~1.2	40	0~14	颗粒，均匀孔径
Zerolit P-1P		Cl	—	1.14	—	0.3~1.2	40	0~14	颗粒，均匀孔径

① I型官能团—$N(CH_3)_3$。
② II型官能团—$N(C_2H_4OH)(CH_3)_2$。

表 3-5(b) 中等和弱碱聚苯乙烯加聚物交换树脂

商品名称	生产厂所在国	官能团	离子类型	交换容量 mol·kg^{-1}(干)	交换容量 mol·L^{-1}(湿)	物理特性 水分含量/%	物理特性 粒径/mm	操作条件 最高操作温度 θ/℃	操作条件 pH范围	备注
Amberlite IR-45	美	弱碱	游离碱	5.0	1.9	40～45	0.3～0.84	100(OH)	0～9	颗粒
Amberlite IR-68		—N(R)$_2$	游离碱	—	1.60	57～63	0.3～1.2	60	0～9	丙烯酸树脂-颗粒
Amberlite IR-93		—N(R)$_2$	游离碱	4.8	1.4	46～54	0.3～1.2	100(OH)	0～9	颗粒，大网状
AN-18-6	俄	氨基	Cl	3.5	—	40～60	0.35～1.2	—	—	颗粒
AN-23	俄	氨基	Cl	5.0	—	30	0.25～1.0	—	—	颗粒
AN-25	俄	氨基	Cl	5.0	—	30	0.25～1.0	—	—	颗粒
AV-20	俄	吡啶基	Cl	3.5	—	60	0.25～1.0	130	—	颗粒
AV-23	俄	吡啶基	Cl	3.5	—	60	0.25～1.0	130	—	颗粒
Dowex 3	美	弱碱氨基	OH	5.5	2.5	35	0.3～0.84	65	—	颗粒
Duolite A-14	美	弱碱氨基	OH	8.0	2.5	—	0.3～1.2	—	—	颗粒
Imac A20	荷兰	弱碱氨基	OH	—	—	—	0.4～0.85	100	0～8	颗粒，伯、仲、叔氨基
Imac A21		氨基	OH	—	—	—	0.4～0.85	100	0～8	颗粒，只有叔氨基
Ionac(A-315)	美									
Lewatit MP-60	德	弱碱氨基	—	6.3	2.2	40～50	0.3～1.5	100	0～14	颗粒、大孔
Nalcite WBR	美									
Permutit W	美	弱碱氨基	Cl	4.5	1.3	45～55	0.3～2.0	95	—	颗粒
Wolfatit Y13	德	弱碱氨基	OH	—	1.25	—	0.3～1.2	—	0～14	颗粒
Zerolit G	英	氨基	Cl	3.5	1.6	—	0.3～1.2	100	—	只有—N(C$_2$H$_5$)$_2$基，颗粒
Zerolit M		氨基	Cl	5.5	1.9	—	0.3～1.2	60	—	颗粒
Zerolit H		弱或强碱基	—	3.8	1.28	—	0.3～1.2	70	—	颗粒，均匀孔径

表 3-5(c) 缩聚物交换树脂

商品名称	碱型	生产厂所在国	官能团	基体	离子形式	交换容量 mol·kg^{-1}(干)	交换容量 mol·L^{-1}(湿)	物理特性 水分含量/%	物理特性 粒径/mm	操作条件 最高操作温度 θ/℃	操作条件 pH范围	备注
AN-1	弱	俄	氨基	—	SO$_4$	4.2	—	50	0.3～2.0	40	—	优质颗粒
AN-2FN	弱	俄	氨基	—	Cl	9.0	—	15	0.3～2.0	50	—	优质颗粒
AN-9	弱	俄	氨基	—	—	4.5	—	—	0.3～2.0	—	—	颗粒
AV-16G	强	俄	氨基	—	Cl	9.8～11.5	—	60	0.4～2.0	60	—	颗粒
AN-31	弱	俄	氨基	—	Cl	9.0	—	15	0.3～2.0	—	—	不规则颗粒
Dowex WGR	中	美	—	环氧氨	游离氨	—	—	50～54	0.4～0.8	93	0～7	
Duolite A-2	弱	美	仲氨基	酚	SO$_4$	8.4	2.3	58～64	0.3～1.2	40	0～4	粒状，多孔
Duolite A-6	弱	美	叔氨基	酚	Cl	7.6	2.4	48～54	0.3～1.2	60	0～5	粒状，多孔
Duolite A-7	弱	美	仲氨基	酚	SO$_4$	9.1	2.4	55～62	0.3～1.2	40	0～4	粒状，多孔
Duolite ES-15	弱	美	叔氨基	脂族	盐	6.2	2.4	38～42	0.3～1.2	80	0～5	颗粒
Duolite A3-OB	中	美	叔氨基季铵离子	环氧聚胺	OH	8.7	2.6	58～62	0.3～1.2	80	0～9	颗粒，稳定性高
Duolite ES-57	中	美	叔氨基季铵离子	环氧聚胺	盐	9.2	2.2	60～66	0.3～1.2	80	0～9	颗粒，多孔，稳定
EDE-LOP	强和弱	俄	季铵离子仲和叔氨基	—	Cl,OH	9～10(Cl) 8(OH)	—	10	0.4～1.8(Cl) 0.5～2.0(OH)		— —	特纯 OH 型

续表

商品名称	碱型	生产厂所在国	官能团	基 体	离子形式	交换容量 mol·kg⁻¹(干)	交换容量 mol·L⁻¹(湿)	物理特性 水分含量/%	物理特性 粒径/mm	操作条件 最高操作温度 θ/℃	操作条件 pH范围	备 注
Imac A-27	强和弱	荷兰	氨基	聚亚烃基	游离碱	—	—	—	0.3～2.0	35	0～8	颗粒，多官能团
Ionac A-300	—	美										
Kastel A-100	中	意	季铵离子和氨基	环氧氨	Cl(部分的)	7.5～8.0	—	60	0.3～1.25	45	0～5	
L-anex	弱	捷克	≡N-N⁺(苯基)	—	SO_4^{2-}	2.6	0.8	—	0.5～1.5	50 (OH)	0～12	颗粒
Lewatit MIH 59		德	氨基	—	—	6.0	2.4	40～50	0.3～1.2	30	0～14	颗粒
Lewatit MN	强	德	$—NR_3^+$	—	—	2.3	0.9	46～54	0.3～2.0	30	0～14	颗粒
Lewatit MN	弱	德	=NH, ≡N	—	—	4.1	—	—	0.3～2.0	—	—	优质颗粒
Mykion G	弱	匈牙利	≡N	—	—	4.6	1.25	—	—	—	—	
N	弱	俄	≡NH, ≡N	—	—	4.1	—	—	0.3～2.0	—	—	优质颗粒
NO	弱	俄	≡NH, ≡N, $—NR_3$	—	—	4.1	—	—	0.3～2.5	—	—	优质颗粒
PEK	强或弱	俄	$=NH_2$, ≡N	—	—	6.0	—	—	0.3～1.0	—	—	优质颗粒
Permutit E-3	弱	德	氨基	—	—	6.0	—	—	0.3～1.0	—	—	粒子，只有 NR_2 基，孔隙多，粒状
Permutit E-7P	弱		氨基	—	—	6.0	—	—	—	40	—	
Permutit A	中	美	NR_3, NR_4	脂族聚胺	$Cl-SO_4$	5.5	1.8	1～5	0.3～1.2	40	0～12	粒状
Permutit AB	中	美	NR_3, NR_4	脂族聚胺	$Cl-SO_4$	5.5	1.8	1～5	0.3～1.2	40	0～12	颗粒
Permutit CCG	中	美	NR_3	酚	$Cl-SO_4$	5.5	1.6	2～9	0.3～1.2	60	0～12	粒状
Permutit	弱	美	NHR_2 NR_3	脂族聚胺	$Cl-SO_4$	5.5	1.8	1～5	0.3～1.2	40	0～12	粒状
Resanex	弱	英	氨基	—	—	9.0	3.0	—	—	80	0～9	粒状
Wolfatit N	弱	德	氨基	—	Cl	4.3	—	—	0.3～1.5	30	—	粒状
Zerolit E	中	英	氨基	酚，甲醛	游离碱	—	1.6	—	0.3～1.2	30	0～12	粒状

表 3-6 混合床离子交换树脂

商品名称	生产厂所在国	阳离子交换树脂	阴离子交换树脂	近似的体积比（阳+阴）	备 注
Amberlite MB-1	美	IR-120	IRA400 或 401	1+1.5	
Amberlite MB-2		IR-120	IRA410	1+1.5	
Amberlite MB-3		IR-120	IRA10	1+1.5	
Amberlite MB-4		IR-120	IR-45	1+1	
Amberlite MB-5		IRC-50	IRA410	1+1.5	
Amberlite MB-6		IRC-50	IR-45	—	核化学纯
Amberlite IRN-217		IRN-218($^7Li^+$)	IRN-78	—	核化学纯
Amberlite IRN-150		IRN-77(H^+)	IRN-78	—	核化学纯
Amberlite IRN-154		IRN-163(Li^+)	IRN-78	—	核化学纯
Amberlite IRN-170		IRN-169(NH_4^+)	IRN-78	—	核化学纯

续表

商品名称	生产厂所在国	阳离子交换树脂	阴离子交换树脂	近似的体积比（阳+阴）	备　　注
Bio-Deminrolit	英	Zerolit 225	Zerolit FF-1P	—	
Nalcite MR-1	美	HCR-W	SBR	1+1	工艺级
Nalcite MR-2	美	HCR	SBR	1+1	核化学纯
Nalcite MR-3		HCR-W	SBR	1+1	核化学纯
Nalcite MR-5		HCR-W(K^+)	SBR	1+1	核化学纯
Nalcite MR-6		HCR-W(Li^+)	SBR	1+1	核化学纯
Nalcite MR-7		HCR-W(NH_4^+)	SBR	1+1	核化学纯
Wolfatit MBW		KPS	SBW	1+2	
Wolfatit ROH		RH	SO	1+1	核化学纯
Wolfatit ROL		RK	SO	1+1	核化学纯(LiOH)
Wolfatit ROK		RK	SO	1+1	核化学纯(KOH)
Wolfatit RON		RN	SO	1+1	核化学纯(NH_4OH)

表 3-7(a)　国产常用离子交换树脂的主要性能(一)

产品型号	产品名称	外　观	全交换量 mol·kg^{-1}	粒　度	水分含量/%	型式	国外产品对照
701 (弱碱 330)	环氧型弱碱性阴离子交换树脂	琥珀色，不规则颗粒	不小于 9	(10～50)目的占 90%以上	55～65	氯型	(俄)ЭД Э-1011 Dolite A-30B
704 (弱碱 311×4)	苯乙烯型弱碱性阴离子交换树脂	淡黄色球状颗粒	不小于 5	(16～50)目的占 90%以上	45～55	氯型	(美)Amberlite IR-45
717 (弱碱 201×7)	苯乙烯型强碱性阴离子交换树脂	淡黄或金黄色球状颗粒	不小于 3	(16～50)目的占 90%以上	40～50	氯型	(美)Amberlite IRA-400 (英)Zerolite FF (日)神胶 801 号
724 (弱酸 101×4)	丙烯酸型弱酸性阳离子交换树脂	乳白色球状颗粒	不小于 9	(16～50)目的占 90%以上	40～50	氢型	(美)Amberlite IRC-50 (英)Zerolite 226
732 (强酸 1×12)	苯乙烯型强酸性阳离子交换树脂	淡褐色球状颗粒	4～5	(16～50)目的占 90%以上	40～50	钠型	(美)Dowex 50, Amberlite IR-120 (英)Zerolite 225 (日)神胶 1 号
强酸 42	酚醛型强酸性阳离子交换树脂	黑褐色粒状	0.92mol·L^{-1}				(英)Zerolite 215

表 3-7(b)　国产常用离子交换树脂的主要性能(二)

产品型号	产品名称	外观	交换容量(干)≥mol·kg^{-1}	粒度≥ mm	湿真相对密度(20℃)	湿视密度/g·ml^{-1}	含水量/%	活性基团	出厂型式	国际对照产品	用途摘要
强酸性苯乙烯型											
001×7(732)(强酸 1 号)	强酸性苯乙烯阳离子交换树脂	棕黄至棕褐球状颗粒	4.2	0.3～1.2 95%	1.23～1.28	0.75～0.85	46～52	$—SO_3H$	Na^+	(美)Amberlite IR-120 (日)ダイセイオソSK-1	高纯水制备及稀有元素分离等
001×4(734)	同上	同上	4.5	0.3～1.2 95%			55～65	$—SO_3H$	Na^+	(美)Amberlite -113	高纯水制备及抗菌素提炼等
001×3	同上	同上	4.5	0.3～1.2 95%	1.12～1.16	0.75～0.79	70～75	$—SO_3H$	Na^+	(日)Diaion SK-103	抗菌素提炼，医药化工等
001×1	同上	同上	4.5	0.3～1.2 95%	1.05～1.10	0.74～0.78	85～90	SO_3H	Na^+	(美)Amberlite IR-116 Dowex 50×1	同上
001×8	同上	同上	4.2	0.3～1.2 95%	1.23～1.28	0.75～0.85	45～55	SO_3H	Na^+	(法)Duolite C-20	主要用于纯水设备，有机催化

续表

产品型号	产品名称	外观	交换容量(干)≥mol·kg^{-1}	粒度≥mm	湿真相对密度(20℃)	湿视密度/g·ml^{-1}	含水量%	活性基团	出厂型式	国际对照产品	用途摘要
001×2(735)	强酸性苯乙烯阳离子交换树脂	棕黄至棕褐球状颗粒	4.5	0.3～1.2 90%			75～85	SO_3H	Na^+	(美)Dowex 50×2 (苏)CБС-3	抗菌素提炼
001×11	同上	同上			1.29～1.34			SO_3H			大比重树脂,电镀铬液中回收铬
001×13	同上	同上	4.3	0.3～1.2 95%			37～42	SO_3H	Na^+	(美)Amberlite IR-124	抗菌素提炼
002S	同上	同上	4.0	0.70～0.95	1.28	0.85～0.90	40～45	SO_3H	Na^+	Stratubed-122	与D111配套双层床,抗菌素提取
001×7×7	同上	同上	4.2	0.3～1.2 95%	1.30～1.35	0.84～0.88	37～41	SO_3H	Na^+		水处理
999核子级	同上	同上	4.5	0.6～1.2 90%		0.75～0.85	55～60	SO_3H	H^+	(美)Amberlite IRN-77	原子能反应堆中水处理
大孔强酸性苯乙烯型											
D001H D001S	苯乙烯系大孔强酸阳离子交换树脂	浅褐色不透明球状颗粒	3.0	0.40～0.60 0.20～0.60	1.23～1.30	0.70～0.85	50～60 50～55	—SO_3H	Na^+	Amberlite IR-200	高速水处理用于混合床 高速水处理用于双层床
D002H D002S	同上	同上	4.0 3.8	0.40～0.80 0.70～0.90	1.20～1.50	0.70～0.85	40～50 40～45	—SO_3H	Na^+	Amberlite IR-200	同上
D1099	同上	浅褐色或灰色球体	4.3	0.3～1.2		0.80～0.85	47～53	—SO_3H	Na^+	Amberlite IR-200	制备高纯水,醇醛缩合催化剂
D511	同上	黄褐色球体	4.3	0.3～1.2	1.16	0.91	36.1	—SO_3H	Na^+	Amberlite IR-200	制备高纯水
D512	同上	同上	4.9	0.3～1.2	1.17	0.83	44.91	—SO_3H	H^+	Duolite C26-C	用以脱除回收生产己二酸母液中的触媒铜和矾
742	同上	红褐至灰褐色球状颗粒	4.0	0.3～1.2		0.70～0.85	46～60	—SO_3H	Na^+		用作酸触媒等
743	同上	同上	4.3	0.3～1.2		0.80～0.96	48～56	—SO_3H	Na^+		谷氨酸提炼及用作酸触媒等
LDX-603	同上	褐色珠体	4.0～4.5	0.2～1.2		0.70～0.73	57～62	—SO_3H	Na^+		用于催化,并可代替有机胺用于甲基硅油,羟甲基硅油的合成
LDX-604	同上										
D01,D72	同上	浅褐色颗粒	4.0	0.3～1.2	1.20～1.30	0.75～0.80	50～55	—SO_3H	Na^+	Amberlyst-15	有机反应催化,高速混合床水处理
D61	同上	浅棕色颗粒	4.0	0.3～1.2	1.20～1.30	0.75～0.85	50～60	—SO_3H	Na^+		食品工业氨基酸提炼有机反应催化,水处理等

续表

产品型号	产品名称	外观	交换容量(干)≥mol·kg^{-1}	粒度≥mm	湿真相对密度(20℃)	湿视密度/g·ml^{-1}	含水量%	活性基团	出厂型式	国际对照产品	用途摘要
D31	苯乙烯系大孔强酸阳离子交换树脂	浅棕色球状颗粒	4.0	0.3~1.2	1.15~1.25	0.75~0.85	50~60	$—SO_3H$	Na^+		制药工业，生物提炼有机催化
D51	大孔强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂	浅棕色球状颗粒	4.0	0.3~1.2	1.13~1.23	0.75~0.85	50~60	$—SO_3H$	Na^+		制药工业，生物提炼有机催化等
D001-CC	同上	浅褐色球状颗粒	4.0	0.3~1.2	1.15~1.25	0.85~0.95	50~60	$—SO_3H$	Na^+		有机催化，生物提炼，氨基酸提炼等
弱酸性丙烯酸型											
111(110)	丙烯酸系弱酸阳离子交换树脂	白色或微黄色球状颗粒	11.5	0.3~1.2	1.10~1.15	0.70~0.80	50~60	—COOH	H^+	Amberlite IRC-84	水处理，电镀含镍废水处理，制药工业等
D110	大孔丙烯酸系阳离子交换树脂	浅黄色	8	0.3~1.2		0.70~0.75	65~75	—COOH	H^+	Amberlite IRC-72	药物提取和分离
D1125 D112	同上		9.0 8.8	0.3~0.6 0.3~0.6 0.6~0.9	1.15~1.19	0.75~0.85	40~45	—COOH	H^+		与 D002 配套双层床含镍废水处理
D180	同上	乳白色球状颗粒	10.5	0.3~1.2	1.15~1.19	0.80~0.85	50~55	—COOH	H^+	Lewatit CNP-80	主要用于制水，周期长，制水平衡
D151	同上	同上	8.0	0.3~1.2	1.10~1.15	0.70~0.80	50~60	—COOH	H^+	Amberlite IRC-84	水处理，电镀含镍废水处理，制药工业等
D152	同上	同上	8.0	0.3~1.2	1.10~1.15	0.80~0.90	50~60	—COOH	H^+	Duolite C-64	水处理，三废酸碱中和，制药、食品、制糖工业中用
D161	同上	棕褐色球状颗粒	12.5	0.3~1.2	1.10~1.15	0.65~0.70	45~55	—OH —COOH	H^+		制药行业，维生素吸附等
D113	同上	乳白色球状颗粒	10.5	0.3~1.2		0.75	47~52	—COOH	H^+	Lewatit CNP-80	电力电子工业水处理医药制糖等工业的提炼和精制
强碱性阴离子型											
201×4	强碱性季铵I型苯乙烯阴离子交换树脂	淡黄至金黄色球状颗粒	3.8	0.3~1.2	1.04~1.06	0.60~0.70	55~65	$—N^+(CH_3)_3$	Cl^-	Amberlite IRA-401 Dowex1×4 Diaion SA-11A	水处理，制药工业及食品工业等
201×7	同上	同上	3.0	0.3~1.2	1.06~1.11	0.65~0.75	40~50	$—N^+(CH_3)_3$	Cl^-	Amberlite IRA-400 Diaion SA-10A	高纯水制备，放射性元素提炼等

续表

产品型号	产品名称	外观	交换容量(干)≥mol·kg⁻¹	粒度≥mm	湿真相对密度(20℃)	湿视密度/g·ml⁻¹	含水量%	活性基团	出厂型式	国际对照产品	用途摘要
GA204	苯乙烯强碱Ⅰ型阴离子交换树脂	白色或淡黄色	3.4	0.3~1.2		0.66~0.72	40~50	$N\langle^{(CH_3)_2Cl}_{C_2H_4OH}$	Cl^-		大型化肥装置水处理
201×8 (610)	苯乙烯强碱性季铵Ⅰ型阴离子交换树脂	浅黄色球状颗粒	3.0	0.3~1.2	1.06~1.11	0.65~0.75	45~50	$—N^+(CH_3)_3$	Cl^-		大型化肥装置水处理
611	同上	同上	3.8~4.0	0.3~1.2	1.06~1.10	0.65~0.75	52~60	$—N^+(CH_3)_3$	Cl^-	Duolite A101D	同上
909	苯乙烯强碱性核子级离子交换树脂	淡黄色	3.0	0.3~1.2		0.50~0.75	50~55	$—N^+(CH_3)_3$	Cl^-	Amberlite IRN-78	原子能反应堆中水处理
D202 (763)	大孔强碱Ⅰ型苯乙烯阴离子交换树脂	乳黄色球状颗粒	3.0	0.3~1.2		0.65~0.75	48~58	$—N^+\langle^{(CH_3)_2}_{C_2H_4OH}$	Cl^-	Amberlite IRA-910	高纯水制备及糖液脱色等 电影洗液三废治理等
D290	大孔强碱性苯乙烯阴离子交换树脂	乳白色球状颗粒	3.0	0.2~0.4	1.05~1.10	0.65~0.70	60~65	$—N^+(CH_3)_3$	Cl^-	Amberlite IRA-900 Duolite A-161	药物提取分离食品、制糖等
D296	同上	乳白色球状颗粒	3.6	0.3~1.2	1.05~1.10	0.65~0.75	50~60	$—N^+(CH_3)_3$	Cl^-	Amberlite IRA-900-C	水处理，高速混合床等
D261	大孔强碱苯乙烯系阴离子交换树脂	浅黄色球状颗粒	3.5	0.3~1.2	1.05~1.10	0.65~0.75	50~60	$N^+(CH_3)_3$	Cl^-	Amberlite IRA-900	电影洗印，三废治理，有机催化去杂质等
2206	苯乙烯大孔强碱Ⅰ型离子交换树脂	白色或淡黄色颗粒	3.4	0.3~1.2		0.66~0.71	40~50	$—N^+\langle^{(CH_3)_2}_{C_2H_4OH}$	Cl^-	Duolite 120D	大型化肥装置水处理
1299	苯乙烯大孔强碱Ⅰ型离子交换树脂	淡黄色球状颗粒	3.7	0.3~1.2		0.66~0.71	57~63	$—N^+(CH_3)_3$	Cl^-	Amberlite-IRA900	制备高纯水和从猪小肠中提取肝素钠等
D201	苯乙烯大孔强碱Ⅰ型离子交换树脂	乳白色球状颗粒	3.6	0.3~1.2	1.04~1.08	0.65~0.75	60~70	$—N^+(CH_3)_3$	Cl^-		癸二酸脱色水处理
弱碱性阴离子型											
320	苯乙烯弱碱性阴离子交换树脂	淡黄色	4.5	0.3~1.2		0.65~0.70	40~45	$—NH_2$, $═NH$	Cl	Amberlite-IRA45	强酸与弱酸分离、水处理
A301	同上	乳黄色	4.0	0.3~1.2	1.02~1.08	0.62~0.74	40~50	$—N(CH_3)_2$	游离胺型		含铬废水处理
D301	大孔弱碱性苯乙烯阴离子交换树脂	微黄色不透明球状颗粒	4.0	0.3~1.2	1.05~1.20	0.66~0.71	50~60	$—N(CH_3)_2$	碱型	Amberlite-93	水处理，电镀含铬废水处理，耐污染性能好
D390	同上	淡黄色球状颗粒	4.5	0.3~1.2	1.05~1.10	0.70~0.75	60~65	$—NH_2$	碱型		制药工业，抗菌素提炼，脱色等

续表

产品型号	产品名称	外观	交换容量(干)≥mol·kg⁻¹	粒度≥mm	湿真相对密度(20℃)	湿视密度/g·ml⁻¹	含水量%	活性基团	出厂型式	国际对照产品	用途摘要
D396	大孔弱碱性苯乙烯阴离子交换树脂	淡黄色球状颗粒	4.5	0.3~1.2	1.05~1.10	0.70~0.80	60~70	$-NH_2$	碱型		制药工业，抗菌素提炼，脱色等
79-K	同上	淡黄色球状颗粒	3.2	0.3~1.2		0.65~0.70	50~60	$-N(CH_3)_2$	Cl		专用于处理电镀铬工业中的废水
710A	同上	半透明乳黄色颗粒	3.5	0.3~1.2	1.04~1.12	0.64~0.74	40~50	$-N(CH_3)_2$	OH^-		用于含铬废水处理
710B	同上	不透明白色球状颗粒	4.0	0.3~1.2	1.02~1.10	0.64~0.74	40~50	$-N(CH_3)_2$	OH^-		含铬废水处理及电力工业用作双层床

表 3-8 大网状树脂的某些性质

树脂	离子交换基团	不同总孔隙的平均直径/μm			密度		孔隙 ml·g⁻¹	比表面积 A/m²·g⁻¹	比容量/mol·kg⁻¹	水的吸着量
		10%	50%	90%	表观的	(骨格内的)				
Amberlyst 15	$-SO_3H$	300	180	120	0.982	1.527	0.36	47.2	4.8	0.96
Amberlyst XN-1005	$-SO_3H$	350	<120	<120	0.795	1.359	0.52	117.9	3.5	0.79
Amberlyst A-27①	$-CH_2N(CH_3)_3Cl$	1140	690	660	0.555	1.114	0.91	42.2	2.6	1.50
Amberlyst A-29	$-CH_2N(CH_3)_2-C_2H_4(OH)Cl$	475	130	<120	0.836	1.237	0.39	53.0	2.7	0.79

① 原名为 Amberlyst XN-1001。

交换树脂的溶胀性见表 3-9。

表 3-9(a) NH_4^+ 式聚苯乙烯磺酸交换树脂的溶胀性能

w_{DVB}/%	静态交换容量 mol·kg⁻¹	每摩尔交换基团湿树脂体积/L·mol⁻¹	w_{DVB}/%	静态交换容量/mol·kg⁻¹	每摩尔交换基团湿树脂体积 L·mol⁻¹
0.5	2.75	1.05	10	2.95	0.43
0.5	4.75	1.27	10	4.75	0.32
0.5	5.3	1.40	10	5.15	0.29

表 3-9(b) 强酸型树脂在水中的溶胀性[1]

w_{DVB}/%	溶胀性①/kg·mol⁻¹				
	HR	LiR	NaR	KR	CsR
2	0.943	0.625	0.513	0.500	0.345
4	0.417	0.357	0.303	0.294	0.233
8	0.219	0.196	0.172	0.167	0.144
12	0.145	0.130	0.115	0.112	0.100
16	0.128	0.119	0.099	0.095	0.086
24	0.096	0.080	0.071	0.069	0.059
水合离子半径/nm	0.9	0.6	0.42	0.30	0.25

① 表中数据为已交换了不同的一价阳离子的各种树脂的溶胀性，表中"水合离子"为相应的一价阳离子。溶胀性指每摩尔交换基团的吸水量(kg)。

表 3-10 CMDP①、XDC②和 MCDE③交联的聚合物孔径结构参数

交联度 %	CMDP		XDC		MCDE		大孔聚合物	
	A④/ $m^2 \cdot g^{-1}$	$V_0$⑤/ $cm^3 \cdot g^{-1}$	A/ $m^2 \cdot g^{-1}$	V_0/ $cm^3 \cdot g^{-1}$	A/ $m^2 \cdot g^{-1}$	V_0/ $cm^3 \cdot g^{-1}$	名 称	A/ $m^2 \cdot g^{-1}$
17.7	0	—	0	—	0	—	Porapack-Q	600
23	0	—	0	—	240	0.20	Porapack-R	547
45	670	0.25	530	0.38	642	0.24	Porapack-T	306
66	800	0.59	823	0.58	1000	0.35	Chromosorb-102	300
100	1009	0.63	956	0.62	990	0.62	Chromosorb-105	700

① CMDP:4,4′-双氯甲基连苯。
② XDC:二氯化对苯二甲基。
③ MCDE:一氯二甲醚。
④ $A/m^2 \cdot g^{-1}$:比表面积。
⑤ $V_0/cm^3 \cdot g^{-1}$:孔容。

三、无机离子交换剂

表 3-11 无机离子交换剂

类 别	举 例
金属氢氧化物和含水氧化物	PbO,ZnO,Bi_2O_3,H-$Fe_2O_3$①,水化 Al_2O_3,水化 SiO_2,H-$TiO_2$①,H-ThO_2,H-ZrO_2,水化 SnO_2,H-MnO_2,H-Sb_2O_5 等
高价金属盐(酸性盐)	锆(Ⅳ),钛(Ⅳ),钍(Ⅳ),锡(Ⅳ),铈(Ⅳ),铬(Ⅲ),钽(Ⅴ),铌(Ⅴ)等的磷酸盐、砷酸盐、锑酸盐、钼酸盐、钨酸盐、亚硒酸盐等
杂多酸盐	12-磷钼酸铵(AMP),12-磷钨酸铵(ATP),12-砷钼酸铵(AMA),12-硅钼酸铵(AMS)等
不溶性亚铁氰化物	亚铁氰化锡(Ⅱ),亚铁氰化锡(Ⅳ),亚铁氰化锌,亚铁氰化钴钾等
合成铝硅酸盐	分子筛,蒙脱石,高岭土等
其 他	合成磷灰石,硫化物,碱土金属硫酸盐等

① 氧化物分子式前加"H",表示含水氧化物,例如,H-TiO_2 为含水氧化钛。

表 3-12 铬(Ⅲ)、锡(Ⅳ)和钛(Ⅳ)离子交换剂的比较①

性 质	铬(Ⅲ)离子交换剂	锡(Ⅳ)离子交换剂	钛(Ⅳ)离子交换剂
水中稳定性	CrMo＞CrW＞CrOH＞CrAs＞CrSb	SnSb＞SnW＞SnAs＞SnMo	TiW～TiSb＞TiAs＞TiMo
HNO_3 中稳定性	CrW＞CrSb＞CrAs～CrMo＞CrOH	SnW＞SnSb＞SnAs＞SnMo	TiW＞TiSb＞TiMo＞TiAs
吸着离子的能力	CrSb＞CrOH＞CrAs＞CrMo＞CrW	SnSb＞SnMo＞SnW＞SnAs	TiSb＞TiW＞TiAs＞TiMo
基于离子交换容量的热稳定性	CrSb＞CrAs＞CrW＞CrMo＞CrOH	SnAs＞SnMo＞SnW＞SnMo	TiAs＞TiW＞TiMo
中性 pH 中阳离子交换容量	CrAs＞CrSb～CrW＞CrMo＞CrOH	SnAs＞SnMo＞SnSb＞SnW	TiAs＞TiMo＞TiW＞TiSb

① 表中:SnSb＝锑酸锡;SnAs＝砷酸锡;SnW＝钨酸锡;SnMo＝钼酸锡;
TiSb＝锑酸钛;TiAs＝砷酸钛;TiW＝钨酸钛;TiMo＝钼酸钛;
CrMo＝钼酸铬;CrW＝钨酸铬;CrOH＝含水氧化铬;CrAs＝砷酸铬;CrSb＝锑酸铬。

四、其他类型离子交换剂

表 3-13 Serva-纤维素离子交换剂

名 称	离子交换基团	性 质	交换容量/ $mol \cdot kg^{-1}$	通行的颗粒大小/μm
CM-纤维素	$—OCH_2COOH$	C,弱酸性	0.62±1	50～200
P-纤维素	$—OPO_3H_2$	C,中强酸性	0.8～0.9	50～200
SE-纤维素	$—OC_2H_4SO_3H$	C,强酸性	0.2～0.3	50～200
DEAE-纤维素	$—OC_2H_4N(C_2H_5)_2$	A,强碱性	0.4～0.55	50～200
TEAE-纤维素	$—OC_2H_5N^+Br^-$	A,中强碱性	0.55～0.75	50～200

续表

名称	离子交换基团	性质	交换容量 mol·kg^{-1}	通行的颗粒大小/μm
PAB-纤维素	—$OCH_2C_6H_4NH_2$	A，弱碱性	0.15～0.2	50～200
AE-纤维素	—$OC_2H_4NH_2$	A，弱碱性	0.33±0.1	50～200
ECTEOLA-纤维素	未知	A，弱碱性	0.3～0.4	50～200
BD-纤维素	—$OC_2H_4N(C_2H_5)_2$	A，中强碱性	0.8±0.05	50～200
GE-纤维素	—$OC_2H_4NHC{=}NH_2NH_2^+Cl^-$	A，强碱性	0.2～0.3	50～200
BND-纤维素	—$OC_2H_4N(C_2H_5)_2$	A，中强碱性	0.8±0.05	50～200

表 3-14 葡聚糖(Sephadex)离子交换剂

类型	性质	总交换容量/mol·kg^{-1}	血红蛋白容量 g·g^{-1}	最适操作pH范围	类型	性质	总交换容量/mol·kg^{-1}	血红蛋白容量 g·g^{-1}	最适操作pH范围
DEAE-Sephadex A-25	A，弱碱性	3～4	0.5	2～9	CM-Sephadex C-25	C，弱酸性	4～5	0.4	6～10
DEAE-Sephadex A-50	A，弱碱性	3～4	5	2～9	CM-Sephadex C-50	C，弱酸性	4～5	9	6～10
QAE-Sephadex A-25	A，强碱性	2.6～3.4	0.3	2～10	SP-Sephadex C-25①	C，强酸性	2～2.6	0.2	2～10
QAE-Sephadex A-50	A，强碱性	2.6～3.4	6	2～10	SP-Sephadex C-50	C，强酸性	2～2.6	7	2～10

① 以前的 SE-Sephadex(磺乙基基团)其性质近似 SP-Sephadex 的性质。

表 3-15 煤离子交换剂①

符号	交换容量/g·L^{-1}(CaO)	热稳定性 θ/℃	允许pH范围	符号	交换容量/g·L^{-1}(CaO)	热稳定性 θ/℃	允许pH范围
Dusarit S	20 或 10	80	0～14	Permutit. HZ. 53	(1～28)g·L^{-1}CaO	40	0～10
Imac C19	28	80	4～14	Zerolit	1.8mol·kg^{-1}		
Permutit S53	10～15	40	0～11	Zero-Carb H1		30	≈8

① 为阳离子交换剂。

表 3-16(a) 国外离子交换膜性质

商品名称	生产厂所在国	基体	官能团	交换容量/mol·kg^{-1}(干)	迁移数(使用的溶液)	含水量 w/%	厚度/mm	电阻率/Ω·cm^2(离子形式)	备注
阳离子交换膜									
AMF ion C-60 (Series 60)	美	聚乙烯-苯乙烯共聚物	—SO_3^-	1.5±0.3	0.92±0.03 (0.2mol·L^{-1}/0.1mol·L^{-1}KCl)	35	0.28～0.33	5±2(K^+)	91.5 和 112cm 宽滚卷
AMF ion C-100 (Series S100)	美	聚乙烯-苯乙烯共聚物	—SO_3^-	1.3±0.3	0.98±0.1 (0.2mol·L^{-1}/0.1mol·L^{-1}KCl)	15	0.20	7±2(K^+)	滚卷
AMF ion C-310	美	聚合的碳氟化合物	—SO_3^-	0.6±0.2	0.86±0.5 (0.5mol·L^{-1}/1.0mol·L^{-1}KCl)	—	0.28	4.5±2	滚卷
AMF ion C-313 (Series 300)	美	聚合的碳氟化合物	—SO_3^-	0.6±0.2	0.90±0.003 (0.2mol·L^{-1}/0.1mol·L^{-1}KCl)	12	0.17	4.5±2(K^+)	112cm 宽滚卷
CK-1	日本	聚苯乙烯	—SO_3^-	2.6	0.99(0.5 mol·L^{-1}NaCl)	36	0.23	4.2	
MC-3142	美	—	—	1.06	0.941 (0.5mol·L^{-1}/1mol·L^{-1}NaCl)	—	0.15	3.4(1.0 mol·L^{-1}NaCl)	异相
MC-3235	美	—	—	1.26	0.953 (0.5mol·L^{-1}/1mol·L^{-1}NaCl)	—	0.30	11(1.0 mol·L^{-1}NaCl)	异相
MC-3470XL	美	—	—	1.05	0.962 (0.5mol·L^{-1}/1mol·L^{-1}NaCl)	—	0.30	4.8(1.0mol·L^{-1}NaCl)	异相

续表

商品名称	生产厂所在国	基体	官能团	交换容量/$mol \cdot kg^{-1}$（干）	迁移数（使用的溶液）	含水量 w/%	厚度/mm	电阻率/$\Omega \cdot cm^2$（离子形式）	备注
阳离子交换膜									
MK 40N	俄	聚苯乙烯(KU-2)	$—SO_3^-$	2.3	0.93(0.01 $mol \cdot L^{-1}$/0.02 $mol \cdot L^{-1}$NaCl)	41	0.7～0.8	比电阻 250Ω·cm	异相
NaI film 1	美	—	$—SO_3^-$	—	0.91	20	0.09	10～15(K^+)(0.15mol·L^{-1}KCl)	500×500cm 板 96.5cm 宽
Nepton CR-61	美	聚苯乙烯	$—SO_3^-$	2.8	0.9～0.95	45～50	0.58	5.3(Na^+)(0.5mol·L^{-1}NaCl)	多孔的，Dynel 增强
Serion C-100	日本	—	$—SO_3^-$	—	0.9(0.5mol·L^{-1}/2.5mol·L^{-1}NaCl)	—	0.20～0.22	4～5(0.5mol·L^{-1}NaCl)	90cm 宽滚卷
Selemion CMG-10	日本	—	SO_3^-	1.05	0.91	—	0.20～0.25	5.5～8.5(Na^+)(0.5mol·L^{-1}NaCl)	98×98cm
Selemion CMG-20	日本	—	SO_3^-	—	0.80(0.5mol·L^{-1}/1.0mol·L^{-1}NaCl)	—	0.23～0.25	1.5(Na^+)(0.5mol·L^{-1}NaCl)	98×98cm，多孔的
Selemion CMV-10	日本	—	SO_3^-	—	0.91(0.5mol·L^{-1}/1.0mol·L^{-1}NaCl)	—	0.22～0.25	6.0～8.0(0.5mol·L^{-1}NaCl)	98×98cm
Selemion CSG	日本	—	SO_3^-	—	0.92(0.5mol·L^{-1}/1.0mol·L^{-1}NaCl)	—	—	10～14(Na^+)(0.5mol·L^{-1}NaCl)	98×98cm
Zerolit C-20	英	—	SO_3^-	3.0	0.94(1.0mol·L^{-1}NaC)	30～40	0.75	10.3(K^+)(0.1mol·L^{-1}KCl)	152×152mm 到 760×304mm
阴离子交换膜									
AMF ion A-60	美	聚乙烯和苯乙烯接枝共聚物	$—NR_3$	1.6±0.3	0.93±0.03(0.2mol·L^{-1}/0.1mol·L^{-1}KCl)	22±5	0.31	6±2(Cl^-)(0.6mol·L^{-1}KCl)	91.5×112cm 宽滚卷
AMF ion A-104B	美	聚乙烯和苯乙烯接枝共聚物	$—NR_3$	1.5±0.3	0.98±0.01(0.2mol·L^{-1}/0.1mol·L^{-1}KCl)	15±3	0.15	9±3(Cl^-)(0.6mol·L^{-1}KCl)	51×112cm 宽滚卷；选择性高
MA-3148	美	—	—	0.96	0.899(0.5mol·L^{-1}/1.0mol·L^{-1}NaCl)	—	0.30	1.7(1.0mol·L^{-1}NaCl)	密度 196g·m^{-2}，异相
MA-3236	美	—	—	0.765	0.933(0.5mol·L^{-1}/1.0mol·L^{-1}NaCl)	—	0.30	20(1.0mol·L^{-1}NaCl)	密度 358g·m^{-2}，异相
MA-3475 XL	美	—	—	0.743	0.941	—	0.30	5.3	密度 358g·m^{-2}
MA-40N	俄	异相 EDE-OP 树脂	氨基	3.0	0.84(0.01 mol·L^{-1}/10.2 mol·L^{-1}NaCl)	38	0.7～0.8		1500×500mm 板
Nalfilm 2	美	聚苯乙烯	$—NR_3$	—	0.96(0.2mol·L^{-1}/0.1mol·L^{-1}KCl)	30	0.10	20～25(Cl^-)(0.15mol·L^{-1}KCl)	
Nepton AR-111-A	美	聚苯乙烯	$—NR_3$	2.0	0.90～0.95(0.6 mol·L^{-1}NaCl)	40～45	0.58	5.9(Cl^-)(0.5mol·L^{-1}NaCl)	Dynel 支承垫，多孔的

续表

商品名称	生产厂所在国	基体	官能团	交换容量/mol·kg^{-1}（干）	迁移数（使用的溶液）	含水量 w/%	厚度/mm	电阻率/Ω·cm^2（离子形式）	备注
阴离子交换膜									
Nepton AR-111-A	英	聚苯乙烯	—NR_3	2.0	0.93（1mol·L^{-1}NaCl）	30～40	0.75	8.1(Cl^-)（0.1mol·L^{-1}KCl）	
Serion A-100	日本	—	—NR_3	—	>0.9（0.5mol·L^{-1}/2.5mol·L^{-1}NaCl）	— —	0.10～0.12	4～6(Cl^-)（0.5mol·L^{-1}NaCl）	90cm 宽
Selemion AMY-10	日本	—	—	1.25	0.92（0.5mol·L^{-1}/1.0mol·L^{-1}NaCl）	21	0.18～0.20	2.0～4.0(Cl^-)（0.5mol·L^{-1}NaCl）	98×98cm
Selemion AMY-20	日本	—	—NR_3	—	0.78（0.5mol·L^{-1}/1.0mol·L^{-1}NaCl）	58	0.34～0.36	2.4(Cl^-)（0.5mol·L^{-1}NaCl）	98×98cm
Selemion ASY	日本	—	—	—	0.95（0.5mol·L^{-1}/1.0mol·L^{-1}NaCl）	20	0.21～0.23	6.0～9.0(Cl^-)（0.5mol·L^{-1}NaCl）	98×98cm
Selemion DMY	日本	—	弱碱	—	0.93（0.5mol·L^{-1}/1.0mol·L^{-1}NaCl）	—	0.10～0.12	1.5(Cl^-)（0.5mol·L^{-1}NaCl）	88×88cm
Zerolit A-20	英	—	—NR_3	2.0	0.93（1mol·L^{-1}NaCl）	30～40	0.75	8.1(Cl^-)（0.1mol·L^{-1}KCl）	152×152mm 到 760×304mm

表 3-16(b) 国产离子交换膜性质

膜名称	牌号	母体	外观	厚度/mm	含水量/%	交换容量/mol·kg^{-1}（干）	面电阻/Ω·cm^2	选透性/%	化学稳定性	爆破强度/kg·cm^{-2}	主要用途
聚乙烯醇异相阴、阳膜	（阳膜）	PVA-ST-DVB	平整、光洁	0.7～1.0	47～53	2.0～2.6	≈10	≥90	一般	≥3	脱盐、浓缩
	（阴膜）		平整、光洁、绿色			≥2.0	≥1.5	≥85			
聚偏氟乙烯均相阳膜	F101	聚偏氟乙烯苯乙烯-二乙烯苯	浅色、半透明状	≈2.0	25～35	1.6～1.8	<10	95～97	耐酸，抗氧化	>7	电池隔膜 电解隔膜
聚苯醚均相阳膜	P102	聚苯醚	平滑、光洁、棕色、半透明	0.20～0.50	28～35	1.5～1.8	<10	98	耐碱耐温	7～20	电解隔膜
过氯乙烯型均相阴膜	M869	过氯乙烯-多乙烯多胺	平整、棕色	0.18～0.28	36.8～40.5	1.25	<80		耐酸性好	>6	渗析法回收废酸
	M866			0.19～0.28	40.5	1.34	<45			>5	
	M813-4			0.18～0.26	43.1	1.49	<15			>4	
	M813-6			0.18～0.28	53.8	1.80	<3			>3	
聚丙烯型异相阳、阴膜	MPP（阳）	PP-ST-DVB	平整黄色	0.38～0.40	45.7	2.91	10～15	>95	较好	>7	淡化、浓缩，化工分离三废处理
	MPP（阴）		浅蓝色	29.7	29.7	1.75	12～16	>94			
涂浆法聚氯乙烯均相阳离子交换膜	DS-01	PVC-ST-DVB	浅棕色、半透明状	0.18～0.22	22～25	1.68～2.01	≤5	>95	较好	>3	淡化，浓缩、化工分离，电解隔膜电渗析极膜

续表

膜名称	牌号	母体	外观	厚度/mm	含水量/%	交换容量/mol·kg^{-1}(干)	面电阻/Ω·cm^2	选透性/%	化学稳定性	爆破强度/kg·cm^{-2}	主要用途
涂浆法过氯乙烯均相阳膜	DS-02	PVDC-ST-DVB	黑色、平整光洁、可折	0.19～0.25	25～30	1.8～2.2	≤5	＞95	较好	＞4	淡化，浓缩，化工分离，电解隔膜
甲基丙烯酸二甲胺乙酯均相阴膜	D_1	聚乙烯-甲基丙烯酸二甲胺	柔软、平整	0.1～0.15	～15	1.5			耐酸性好		酸的渗析回收
	D_2	乙酯	挺硬，稍脆	0.1～0.5	～20	2.5					
涂浆法乙丙橡胶	KM	乙丙橡胶	棕黑色	0.45～0.50	33～34	2.5～3.0	5～6	96.2	较好	＞6	淡化、化工过程废水处理
均相阳阴膜	AM	苯乙烯、二乙烯苯	红棕色		26	2.5～2.6	13	83.6			
聚四氟乙烯均相阴阳膜	F_{46} 1，3，5，(阳) F_{46} 2，4，6，(阴)	F_{46}-ST-DVB	浅色半透明状乳白色	0.15～0.25	20～30	1～2	50～100	≈98	极好	6～8	电渗析废水处理，物质提纯回收
环氧型均相阴膜	EPA-1	环氧氯丙烷-多乙烯多胺	浅棕色、半透明状	0.12～0.18	30～40	≥2.0	＜10	≥92	较好	＞7	淡化、化工过程废液处理
聚偏氟乙烯均相阴膜	F201	聚偏氟乙烯-苯乙烯-二乙烯苯	浅色、半透明状	0.22	28	1.80	＜10	≈90	很好	＞10	电解隔膜用于回收纯铁和酸
聚乙烯半均相膜	(阳) (阴)	PE-ST-DVB	平整，半透明棕色平整，半透明棕黄色	0.25～0.45	38～40 32～35	2.4 2.5	5～6 8～10	＞95	一般	≥5	海水脱盐，浓缩中等酸碱废液处理
全氟羧酸复合膜	—COONa型	四氟乙烯-全氟烯醚		0.1～0.2	≈18	1.5			很好	3.2	电解隔膜
	—COR′型									2.5	
全氟磺酸膜	Nafion 125H型	四氟乙烯-全氟烯醚		0.13	≈18	0.83			很好	0.83	
聚乙烯异相膜	3361(阳)	聚乙烯-苯乙烯磺酸(季铵)	平整、棕黄色	0.42	35	2.0	电阻率1.43Ω·cm	≥90	良好		海水淡化、溶液脱盐，放射性物质回收
	3362(阴)		平整、淡蓝色	0.42	35	1.8	电阻率2Ω·cm	≥88			

表 3-17　三种高效离子交换剂比较[1]

类型	聚苯乙烯-二乙烯苯型	薄膜型	多孔硅胶微粒型
典型粒径/μm	7～10	30～40	5～10
典型交换容量/m mol·g^{-1}	3～5	0.01～0.1	0.5～2
机械强度	较差	最好	很好
形状	球型	球型	球型或无定型
柱压降	最高	低	高
柱效率	中	中	高
使用pH范围	0～12(阴离子) 0～14(阳离子)	2～12(沉积) 2～7.5(键合)	2～7.5
复原速度	慢	快	中

表 3-18 国内外某些高效离子交换剂产品[1]

类型	名称	交换容量/mol·kg^{-1}	粒度/μm	供应者
薄膜型强阴离子交换剂	Ion-X-SA	—	30～40	Perkin-Elmer
	Pellicular Anion	0.010	≈40	Varian
	AE-Pellionex SAX	0.010	44～53	Reeve Ange
	Perisorb AN	0.030	30～40	Merck
	Vydac Anion Exchange①	0.100	30～44	Separation Group
	Zipax SAX	0.012	25～37	Dupout
薄膜型弱阴离子交换剂	AL-Pellionex WAX	—	44～53	Reeve Angel
	Zipax WAX	—	25～37	Dupout
薄膜型强阳离子交换剂	Ion-X-SC	—	30～40	Perkin-Elmer
	Pellicular Cation	0.010	≈40	Varian
	HC-Pellionex SCX	0.060	44～53	Reeve Angel
	Perisorb KAT	0.050	30～40	Merck
	Vydac Cation Exchanger①	0.100	30～44	Separation Group
	Zipax SCX	0.0032	25～37	Dupout
阴离子交换树脂	AminexA-14	3.400	17～23	Bio-Rad
	AminexA-28	3.200	7～11	Bio-Rad
	DA-X8A	4.000	6～10	Durrum
	DA-X2	2.000	15～25	Durrum
阳离子交换树脂	Aminex A-4	5.000	16～24	Bio-Rad
	Aminex A-7	5.000	7～11	Bio-Rad
	AA-15	5.000	16～28	Beckman
	DC-1A	5.000	15～21	Durrum
	AN-90	5.200	16～28	Hamilton
多孔硅胶阴离子交换剂	Partisil-10-SAX①	—	10	Reeve Angel
	Vydac TP Anion Exchanger	—	10	Separation Group
	YWG-$R_4N^+Cl_4^-$	—	10	天津试剂二厂
多孔硅胶阴离子交换剂	Partisil-10-SCX	—	10	Reeve Angel
	Vydac TP Cation Exchanger	—	10	Separation Group
	YWG-$SO_3^-H^+$	—	10	天津试剂二厂

① 化学键合相交换剂。

第三节 分配系数、分离因数及其他

本节介绍的是阳离子和阴离子在不同交换剂和不同介质中的分配系数和某些分离因数。还提出了一些体系的洗脱序及交换树脂的再生剂。如不同交联度树脂的离子交换选择性（表3-19）；阳离子的分配系数（表3-20～表3-28）；络阴离子的分配，其中包括盐酸介质中（表3-29）、硫酸介质中（表3-30）、草酸-无机酸混合液中、硝酸介质中（表3-31～表3-36）的分配系数；无机离子交换剂的交换性能（表3-37～表3-41）；某些体系中离子的分离因数（表3-42～表3-44）；用柠檬酸钠洗脱某些氨基酸的洗脱序（表3-45）；各类离子交换树脂转化成所需型式的再生剂（表3-46）。

一、分配系数

1. 交联度和交换选择性

表 3-19 某些离子在不同交联度树脂①上的分配系数②

交联度 w_{DVB}/% \ 离子	分配系数/ml·g^{-1} 2%	4%	8%	16%	交联度 w_{DVB}/% \ 离子	分配系数/ml·g^{-1} 2%	4%	8%	16%
Ag^+	—	4.73	8.51	22.9	Cd^{2+}		3.37	3.88	4.95
Ba^{2+}		7.47	11.5	20.8	Co^{2+}		3.23	3.74	3.81
Ca^{2+}		4.15	5.16	7.27	Cs^+		2.67	3.25	4.66

续表

交联度 w_{DVB}/% 离子	分配系数/ml·g⁻¹ 2%	4%	8%	16%	交联度 w_{DVB}/% 离子	分配系数/ml·g⁻¹ 2%	4%	8%	16%
Cu^{2+}		3.29	3.85	4.46	Tl^{+}		6.71	12.4	28.5
H^{+}		1.32	1.27	1.47	UO_2^{2+}		2.36	2.45	3.34
K^{+}		2.27	2.90	4.50	Zn^{2+}		3.13	3.47	3.78
Li^{+}		(1.00)	(1.00)	(1.00)	Br^{-}	2.7		3.5	
Mg^{2+}		2.95	3.29	3.51	Cl^{-}	(1.00)		(1.00)	
Na^{+}		1.58	1.98	2.37	ClO_4^{-}	9.0		10.0	
NH_4^{+}		1.90	2.55	3.34	F^{-}	—		0.08	
Ni^{2+}		3.45	3.93	4.06	I^{-}	9.0		18.0	
Pb^{2+}		6.56	9.91	18.0	NO_3^{-}	—		3.0	
Rb^{+}		2.46	3.16	4.62	OH^{-}	0.80		0.50	
Sr^{2+}		4.70	6.51	10.1	SCN^{-}	6.0		4.3	

① 所用树脂为以聚苯乙烯为基体的离子交换树脂，阳离子交换树脂为磺酸型，阴离子交换树脂为季铵Ⅰ型。
② 阳离子的参考离子为 Li^{+}，阴离子的参考离子为 Cl^{-}，$K_D>1$ 时，说明此离子比参考离子较易被吸着。

2. 阳离子的分配系数

（1）硝酸和硫酸中的分配系数

表 3-20 在不同浓度的硝酸溶液中某些金属离子在 AG50W-X8[1] 阳离子交换树脂上的分配系数

金属离子	在不同浓度 HNO_3 中的分配系数/ml·g⁻¹ 0.2mol·L⁻¹	0.5mol·L⁻¹	1.0mol·L⁻¹	2.0mol·L⁻¹	4.0mol·L⁻¹
Ag^{+}	86	36	18	7.9	4.0
Al^{3+}	3900	392	79	17	5.4
As^{3+}	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Ba^{2+}	1560	271	68	13	3.6
Be^{2+}	183	52	15	6.6	3.1
Bi^{3+}	305	79	25	7.9	3.0
Ca^{2+}	480	113	35	9.7	1.8
Cd^{2+}	392	91	33	11	3.4
Ce^{3+}	$>10^4$	1840	246	44	8.2
Co^{2+}	392	91	29	10	4.7
Cr^{3+}	1620	418	112	28	11
Cu^{2+}	356	84	27	8.6	3.1
Fe^{3+}	4100	362	74	14	3.1
Ga^{3+}	4200	445	94	20	5.8
Hg^{+}	7600	640	94	34	14
Hg^{2+}	1090	121	17	5.9	2.8
In^{3+}	$>10^4$	680	118	23	5.8
La^{3+}	$>10^4$	1870	267	47	9.1
Mg^{2+}	295	71	23	9.1	4.1
Mn^{2+}	389	89	28	11	3.0
Mo^{4+}	5.2	2.9	1.6	1.0	0.6
Ni^{2+}	384	91	28	10	7.3
Pb^{2+}	1420	183	36	8.5	4.5
Pd^{2+}	62	24	9.1	3.4	2.5
Rh^{3+}	45	20	7.8	4.1	1.0
Sc	3300	500	116	23	7.6
Th^{4+}	$>10^4$	$>10^4$	1180	123	25
Ti^{4+}	461	71	15	6.5	3.4
Tl^{+}	91	41	22	9.9	3.3
U^{4+}	262	69	24	11	6.6
V^{5+}	11	4.9	2.0	1.2	0.5
Y^{3+}	$>10^4$	1020	174	36	10
Zn^{2+}	352	83	25	7.5	3.6
Zr^{4+}	$>10^4$	$>10^4$	6500	652	31

表 3-21　在硫酸中的阳离子分配系数 K_D/ml·g^{-1}①

阳离子 \ $c(\frac{1}{2}H_2SO_4)$/mol·L^{-1}	0.1	0.25	0.5	1	2	阳离子 \ $c(\frac{1}{2}H_2SO_4)$/mol·L^{-1}	0.1	0.25	0.5	1	2
Al^{3+}	8300	540	126	28	4.7	Cd^{2+}	540	140	46	15	4.3
Be^{2+}	300	80	27	8	2.6	Co^{2+}	433	126	43	14	5.4
Bi^{3+}	10^4	6800	235	32	6.4	Cr^{3+}	176	126	55	19	0.2
Cu^{2+}	505	130	41	13	3.7	Ni^{2+}	590	140	46	16.5	2.8
Fe^{3+}	2050	255	58	13.5	1.8	Th^{4+}	3900	260	52	9.0	1.8
Ga^{3+}	3500	620	137	27	4.9	Ti^{4+}	225	46	9	2.5	0.4
Hg^{2+}	1790	320	100	35	12	U^{4+}	118	29	10	3.2	1.8
La^{3+}	10^4	1860	330	68	12	Zn^{2+}	550	135	43	12	4.0
Mg^{2+}	480	120	41	13	3.4	Zr^{4+}	474	98	5	1.4	1.0
Mn^{2+}	610	165	59	17	5.5						

① 所列数据系在聚苯乙稀磺酸盐树脂 Dowex 50-X8 上测得。

(2) 盐酸-乙醇液中的分配系数

表 3-22　在盐酸(0.10mol·L^{-1})-乙醇混合液中阳离子的分配系数 K_D/ml·g^{-1}①

离子 \ $\varphi_{乙醇}$/%	0	20	40	60	80	90	95
Ga^{3+}	≈10^4	>10^4	>10^4	>10^4	>10^4	6730	153
Sn^{4+}	≈10^4	沉淀	沉淀	沉淀	43.1	3.5	1.1
Fe^{3+}	9000	>10^4	>10^4	>10^4	>10^4	3340	176
UO_2^{2+}	758	1300	3200	>10^4	>10^4	4960	3330
Mn^{2+}	1360	1580	3020	>10^4	>10^4	>10^4	>10^4
Co^{2+}	1270	1350	2840	6500	>10^4	>10^4	>10^4
Ni^{2+}	1230	1470	2950	10^4	>10^4	>10^4	>10^4
Fe^{2+}	1220	1410	2830	6400	>10^4	9800	1010
Zn^{2+}	1030	1200	2150	2250	876	47.5	5.7
Cu^{2+}	1010	1200	2190	4410	4280	1250	430
Mg^{2+}	860	990	>10^3	>10^3	>10^3	>10^4	>10^4
In^{3+}	806	210	193	153	83	29.2	6.3
Cd^{2+}	410	367	332	317	123	81	20.8
MoO_4^{2-}	10.9	35.0	43.0	39.8	36.1	38.8	40.9
Rh^{3+}	4.2	3.1	2.2	1.5	0.9	0.6	<0.5
Tl^{3+}	2.1	2.4	2.7	1.9	2.2	2.6	2.4
Hg^{2+}	1.6	1.1	0.8	0.6	<0.5	<0.5	<0.5
Pd^{2+}	1.6	0.8	1.0	0.8	0.9	0.7	0.5
Pt^{4+}	1.4	1.5	1.6	2.1	2.7	3.1	3.4
As^{5+}	1.4	≈2	≈5	≈3	<1	<1	<1
Ir^{4+}	1.4	1.5	1.4	1.3	1.0	1.1	0.9
WO_4^{2-}②	1.1	1.3	1.7	1.8	8.1	3.0	—
SeO_3^{2-}	1.1	1.3	1.0	1.5	1.7	1.0	0.8
Au^{3+}	0.8	1.1	0.9	1.2	1.3	0.8	1.0
Ge^{4+}	0.5	0.6	0.4	0.5	1.7	1.8	1.7
MoO_4^{2-}②	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5

① 测定分配系数时，先使 2.5g 干树脂与 250ml 含 5mmol 的阳离子的溶液建立平衡。
盐酸与乙醇混合液按下法配制：例如，1mol·L^{-1}HCl 的 80%乙醇溶液是将 25ml 10mol·L^{-1}HCl 与 25ml 水混合，加 200ml 无水乙醇(混合时体积改变不计)。
② 有 H_2O_2 存在时。

表 3-23　在盐酸(0.20mol·L^{-1})-乙醇混合液中阳离子的分配系数 K_D/ml·g^{-1}①

离子 \ $\varphi_{乙醇}$/%	0	20	40	60	80	90	95
Fe^{3+}	3400	3600	5100	6000	1410	31.7	15.7
Ga^{3+}	3040	8680	>10^4	>10^4	3860	446	6.9
Mn^{2+}	510	690	1240	2280	5280	5410	4260
Co^{2+}	460	625	1120	2160	5010	>10^4	9330

续表

离子 \ $\varphi_{乙醇}$/%	0	20	40	60	80	90	95
Ni^{2+}	450	610	1110	2140	4960	8380	6320
Fe^{2+}	430	580	1020	2010	4370	1460	249
Cu^{2+}	380	424	706	1060	1040	308	69
Zn^{2+}	361	368	489	299	48.3	5.2	1:7
Mg^{2+}	350	361	369	1510	1990	6400	5100
UO_2^{2+}	252	284	469	847	1270	1430	1133
In^{3+}	110	53	48.8	38.1	17.9	6.0	2.9
Cd^{2+}	84	118	88	34.8	13.7	2.7	0.6
Sn^{4+}	45	3400	1610	18.1	3.6	0.7	0.5
VO_3^-	7.0	19.7	39.1	84.0	202	沉淀	沉淀
VO_3^-②	6.5	6.6	9.0	57	488	529	336
MoO_4^{2-}②	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
MoO_4^{2-}	4.5	17.7	25.9	25.7	23.1	12.6	7.4

① 分配系数是使 2.5g 干树脂与 250ml 含 5mmol 阳离子的溶液达平衡后测定的。
② 有 H_2O_2 存在下。

表 3-24 在盐酸(0.50mol・L^{-1})-乙醇混合液中阳离子的分配系数 K_D/ml・g^{-1}①

离子 \ $\varphi_{乙醇}$/%	0	20	40	60	80	90
Ga^{3+}	260	633	1470	4650	428	3.5
Fe^{3+}	225	226	304	361	153	6.6
Mn^{2+}	84	90	162	285	608	730
Mg^{2+}	74	78	126	234	601	1140
Cr^{3+}	73	93	118	170	279	421
Co^{2+}	72	93	159	305	671	1830
Ni^{2+}	70	96	165	315	689	880
Fe^{2+}	66	69	131	252	408	136
Cu^{2+}	65	88	119	176	195	35.9
UO_2^{2+}	58	67	111	182	264	220
Zn^{2+}	64	64	48.3	17.8	4.1	1.5
Cs^+	44.2	63	108	229	852	—
V^{4+}	44.1	53	84	157	286	508
Be^{2+}	42.3	47.3	69	114	170	—
Ti^{4+}	39.1	121	265	634	1700	ppt
Rb^+	33.2	42.8	73	165	571	—
K^+	29.1	47.3	89	201	838	—
Na^+	13.5	19.1	34.1	79	254	—
Li^+	8.1	10.8	17.1	28.8	50	—
In^{3+}	7.6	7.8	8.5	7.2	4.2	2.4
Cd^{2+}	6.5	6.0	4.6	1.4	<0.5	<0.5
Sn^{4+}	6.2	5.9	3.6	2.2	1.3	0.6
VO_3^-	5.0	19.5	42.6	86	143	142
VO_3^-②	2.1	4.7	23.9	59	129	140
MoO_4^{2-}	<0.5	7.6	11.0	12.8	11.0	7.3
MoO_4^{2-}②	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Bi^{2+}	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5

① 分配系数是使 2.5g 干树脂与 250ml 含 5mmol 阳离子的溶液达平衡后测定的。
② 有 H_2O_2 存在下。

表 3-25 在盐酸(1.00mol・L^{-1})-乙醇混合液中阳离子的分配系数 K_D/ml・g^{-1}①

离子 \ $\varphi_{乙醇}$/%	0	20	40	60	80	离子 \ $\varphi_{乙醇}$/%	0	20	40	60	80
Gd^{3+}	183	259	490	1460	≈10^4	Al^{3+}	61	74	124	251	502
Yb^{3+}	153	178	331	841	4340	Sr^{2+}	60	76	162	543	3490
Ba^{2+}	128	193	615	1920	5140	Ga^{3+}	42.6	102	204	347	5.8
Sc^{3+}	120	345	925	3680	>10^4	Ca^{2+}	41.3	55	106	310	1570

续表

离子 \ $\varphi_{乙醇}$/%	0	20	40	60	80	离子 \ $\varphi_{乙醇}$/%	0	20	40	60	80
Fe^{3+}	33.5	31.9	39.4	47.3	6.9	Be^{2+}	13.3	13.5	19.0	31.6	50.5
Cr^{3+}	26.7	35.9	53	83	114	Ti^{4+}	11.9	18.2	57	181	496
Ni^{2+}	21.9	19.7	41.8	82	182	V^{4+}	7.2	15.4	22.6	38.8	76
Co^{2+}	21.3	27.6	38.2	78	175	Na^{+}	6.9	9.7	16.6	36.5	138
Mn^{2+}	20.2	28.2	42.4	78	157	Li^{+}	3.8	5.1	7.8	13.1	28.8
Mg^{2+}	20.1	19.3	33.0	71	166	In^{3+}	1.8	1.81	1.9	1.3	0.7
Fe^{2+}	19.8	25.8	46.9	81	184	Sn^{4+}	1.6	1.4	0.8	<0.5	<0.5
UO_2^{2+}	19.2	22.1	34.2	58	70	Cd^{2+}	1.6	0.5	0.2	<0.2	<0.2
Cs^{+}	19.1	27.0	44.1	96	358	VO_3^{-}	1.1	4.7	10.3	23.1	43.0
Cu^{2+}	17.5	17.8	21.9	23.2	24.7	MoO_4^{2-}	0.8	4.2	6.9	7.3	5.8
Zn^{2+}	16.0	9.7	5.3	3.5	2.4	Bi^{3+}	0.8	0.6	<0.5	<0.5	<0.5
Rb^{+}	15.4	21.4	36.8	81	326	Hg^{2+}	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
K^{+}	13.9	20.0	39.3	94	609	Ge^{4+}	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5

① 分配系数是使 2.5g 干树脂与 250ml 含 5mmol 阳离子的溶液达平衡后测得的。

表 3-26 在盐酸(2.00mol·L⁻¹)-乙醇混合液中阳离子的分配系数 K_D/ml·g⁻¹①

离子 \ $\varphi_{乙醇}$/%	0	20	40	60	70	80	离子 \ $\varphi_{乙醇}$/%	0	20	40	60	70	80
Zr^{4+}	489	925	2720	6400	>10⁴	>10⁴	Co^{2+}	6.7	8.9	15.4	30.4	44.7	—
Th^{4+}	239	298	672	3170	>10⁴	>10⁴	Mg^{2+}	6.2	7.2	12.1	23.8	36.2	55
La^{3+}	48.1	68	143	474	1200	>10⁴	Mn^{2+}	6.0	7.7	10.6	18.4	26.2	—
Gd^{3+}	36.2	49.8	116	313	610	1280	Be^{2+}	5.2	5.6	7.0	10.8	14.9	—
Ba^{2+}	36.0	74	197	951	3260	—	Fe^{3+}	5.2	5.0	6.2	5.0	3.1	0.6
Y^{3+}	29.7	32.4	72	196	490	1800	V^{4+}	5.0	5.8	7.6	13.3	16.4	17.8
Sc^{3+}	28.8	57	140	470	1140	—	Cu^{2+}	4.2	4.2	4.8	5.1	2.8	0.9
Yb^{3+}	27.4	36.2	59	151	298	—	Fe^{2+}	4.1	4.3	6.9	8.5	6.3	1.8
Sr^{2+}	17.8	22.3	49.3	192	542	—	Na^{+}	3.8	5.5	8.9	24.5	57	—
Al^{3+}	12.5	12.7	16.9	44.8	69	118	Ti^{4+}	3.7	3.8	9.8	41.9	88	123
Ca^{2+}	12.2	16.3	31.7	90	202	—	VO_3^{-}	<0.5	2.9	5.2	10.3	13.4	—
Cs^{+}	10.4	10.4	17.1	32.6	60	—	In^{3+}						
Rb^{+}	8.1	10.0	16.4	39.6	77	—	Sn^{4+}						
Cr^{3+}	7.9	7.5	12.3	27.2	33.3	—	Bi^{3+}						
Ga^{3+}	7.8	13.5	20.9	6.3	1.5	<0.5	Hg^{2+}	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	
K^{+}	7.4	10.0	21.0	54	118	—	Ge^{4+}						
Ni^{2+}	7.2	7.4	11.7	23.1	31.5	47.3	MoO_4^{2-}②						
UO_2^{2+}	7.0	7.2	10.4	15.6	16.1	15.4							

① 分配系数是使 2.5g 干树脂与 250ml 含 5mmol 阳离子的溶液达平衡后测得的。

② 有 H_2O_2 存在下。

表 3-27 在盐酸(3.00mol·L⁻¹)-乙醇混合液中阳离子的分配系数 K_D/ml·g⁻¹①

离子 \ $\varphi_{乙醇}$/%	0	20	40	60	70	离子 \ $\varphi_{乙醇}$/%	0	20	40	60	70
Th^{4+}	114	142	363	2360	—	Cr^{3+}	4.8	3.9	4.9	11.4	—
Zr^{4+}	61	152	343	2800	沉淀	Al^{3+}	4.7	4.3	7.3	13.2	—
La^{3+}	18.8	32.6	72	239	948	Mg^{2+}	4.3	3.7	5.9	12.3	—
Ba^{2+}	18.5	42.6	143	1340	—	Co^{2+}	4.2	3.8	6.2	11.8	—
Gd^{3+}	15.3	22.8	51	178	495	Mn^{2+}	3.9	3.5	5.5	8.6	—
Sc^{3+}	14.9	30.9	76	281	—	Fe^{3+}	3.6	1.8	2.4	2.2	—
Y^{3+}	13.6	17.7	32.6	128	288	V^{4+}	3.5	4.3	5.6	7.4	—
Yb^{3+}	12.2	15.2	25.2	76	—	UO_2^{2+}	3.5	3.5	5.5	6.3	—
Sr^{2+}	10.0	13.1	29.8	162	—	Fe^{2+}	2.9	3.0	4.1	4.3	—
Ca^{2+}	7.3	8.4	17.2	69	—	Na^{+}	2.7	3.8	6.8	20.5	—
Cs^{+}	5.9	5.7	9.3	19.9	—	Ti^{4+}	2.4	3.1	5.3	22.1	—
Rb^{+}	5.3	6.5	10.6	28.7	—	Ni^{2+}	2.0	2.1	4.5	6.7	—
K^{+}	4.9	7.1	14.3	40.4	—					(6.8)②	—

① 分配系数是使 2.5g 干树脂与 250ml 含 5mmol 阳离子的溶液达平衡后测定的。

② 有 H_2O_2 存在下。

(3) 高氯酸介质中分配系数

表 3-28 用 Dowex-50×4 在高氯酸介质中阳离子的分配系数 K_D/ml · g^{-1}

阳离子 \ $c(HClO_4)$/mol · L^{-1}	1	3	9	阳离子 \ $c(HClO_4)$/mol · L^{-1}	1	3	9
Na^+	0.67	0.41	0.12	Ga^{3+}	2.25	1.05	1.45
Cs^+	0.75	0.27	−0.19	Tm^{3+}	2.40	1.20	2.55
Mg^{2+}	1.20	0.60	0.60	Y^{3+}	2.4	1.4	3.0
UO_2^{2+}	1.40	1.05	3.85	Eu^{3+}	2.55	1.45	3.59
Mn^{2+}	1.57	0.88	1.63	Pm^{3+}	2.61	1.57	3.63
Ca^{2+}	1.87	1.45	2.48	Ce^{3+}	2.75	1.65	3.68
Sr^{2+}	2.08	1.83	1.81	Am^{3+}	2.42	1.13	3.63
Hg^{2+}	2.08	1.58	1.30	Sc^{3+}	2.70	1.76	6.2
Ba^{2+}	2.42	2.25	1.57	La^{3+}	3.1	1.8	3.8
Fe^{3+}	1.60	0.30	1.80	Th^{4+}	4.6	3.0	>7.0

3. 阴离子的分配系数

这里列出盐酸溶液（表 3-29）、硫酸溶液（表 3-30）以及草酸和无机酸混合液中的金属络阴离子的分配系数（表 3-31～表 3-35）。

（1）在盐酸溶液中的分配系数。

表 3-29 在盐酸溶液中金属络阴离子的分配系数

元素	被交换的络阴离子①	最大吸着时的盐酸浓度/mol · L^{-1}	最大吸着时的 $\lg K_D$	元素	被交换的络阴离子①	最大吸着时的盐酸浓度/mol · L^{-1}	最大吸着时的 $\lg K_D$
Ag	$AgCl_2^-$	<1	3	Pb	$PbCl_3^-$，$PbCl_4^{2-}$	1	1.5
As	$AsCl_4^-$	10	1	Pd	$PdCl_4^{2-}$	<1	3
Au	$AuCl_4^-$	<1	7	Pt	$PtCl_6^{2-}$	<1	3.5
Bi	$BiCl_4^-$	<1	4.5	Pu	$PuCl_6^{2-}$	8	3.1
Cd	$CdCl_4^{2-}$，$CdCl_3^-$	2	3.5③			12	3.9
Co	$CoCl_4^{2-}$，$CoCl_3^-$	9	1.7	Rh	$RhCl_6^{3-}$	<1	1.5
Cr	$CrCl_6^{3-}$	12	1.0	Ru	$RuCl_6^{2-}$，$RuCl_5(H_2O)^{2-}$	<2	3
Cu	$CuCl_3^{2-}$	<2	2	Sb②	$SbCl_4^-$	2	3
	$CuCl_4^{2-}$	4	2		$SbCl_6^-$	10	5.5
Fe	$FeCl_4^{2-}$	12	1	Se	$SeCl_6^{2-}$，(SeO_3^{2-})	>6	>1④
	$FeCl_4^-$	10	4.5	Sn	$SnCl_4^{2-}$	<1	3
Ga	$GaCl_4^-$	7	5		$SnCl_6^{2-}$	6	4
Ge	$GeCl_6^{2-}$	12	2	Ta	$TaCl_6^-$	12	2.5④
Hf	$HfCl_6^{2-}$	12	6	Tc	TcO_4^-	4	2.5
Hg②	$HgCl_4^{2-}$，$HgCl_3^-$	<1	5	Te	$TeCl_6^{2-}$	12	>0
In	$InCl_4^-$	3	1	Ti	$TiCl_6^{2-}$	12	1.2
Ir	$IrCl_6^{3-}$	<1	2	Tl	$TlCl_6^{3-}$	<1	1.5
	$IrCl_6^{2-}$	<1	4	U	UCl_6^{2-}	12	2.5
Mn	$MnCl_4^{2-}$，$MnCl_3^-$	11	0.3		($UO_2^{2+} \rightarrow UCl_6^{2-}$)	12	3
Mo	$MoCl_6^{3-}$，$MoCl_5^{2-}$	4	2.5	V		12	3
Nb	$NbOCl_4^-$，$NbOCl_5^{2-}$	8	3④	W		9	1.5
Os	$OsCl_5^{3-}$	<1	4	Zn	$ZnCl_4^{2-}$	2	3.2
Pa	$PaCl_6^-$	10	2.3	Zr	$ZrCl_6^{2-}$	12	3

①“被交换的络阴离子”栏所列只是最可能的形式。下列离子曾被试过，得不到 $\lg D$；被强烈吸着的：CrO_4^{2-} ($Cr_2O_7^{2-}$)，Rh^{4+}，Te^{4+}；微被吸着的：Cr^{3+}，Sc^{3+}，Ti^{3+}，V^{4+}；不被吸着的：Ni^{2+}，Po^{4+}，Th^{4+}，Y^{3+}。

② Hg^{2+}和 Sb^{5+}（及 CrO_4^{2-}）侵蚀树脂。

③ 在盐酸浓度<2mol · L^{-1}时，Cd 和 Zn 的 $\lg D$ 值相差很大，例如 0.1mol · L^{-1}HCl 中，$\lg D$=1.0 (Zn)，$\lg D$=2.2 (Cd)。

④ 由于水解，Nb^{5+}、Se^{4+}、Ta^{5+}的值是不规则的。

（2）在硫酸溶液中的分配系数

表 3-30　在硫酸溶液中某些络阴离子的分配系数 K_D/ml·g^{-1}①

离子 ＼ $c(\frac{1}{2}H_2SO_4)$/mol·L^{-1}	0.05	0.10	0.25	0.5	1.0	2.0
As^{3+}	0.9	0.6	—	—	—	—
Bi^{3+}	18	4.7	2.1	0.9	0.5	—
Cr^{3+}	2.1	0.7	0.5	—	—	—
$Cr_2O_7^{2-}$ (CrO_4^{2-})	12000	7800	4400	2100	800	300
Fe^{3+}	16	9	3.6	1.4	0.9	—
Ga^{3+}	0.6	—	—	—	—	—
Hf^{4+}	4700	700	57	12	3.2	1.2
In^{3+}	2.4	0.8	—	—	—	—
MoO_4^{2-}	530	670	480	230	50	4.6
Th^{4+}	35	21	8.3	3.7	2.0	0.6
UO_2^+	520	250	90	27	9.3	2.9
VO_3^-	6.5	3.3	1.6	0.7	—	—
Zr^{4+}	1350	700	210	47	11	2.9

① 所用树脂为季铵型，Dowex 1-X8。

(3) 草酸及其与无机酸混合体系中的分配系数

表 3-31　在草酸溶液中的络阴离子的分配系数 K_D/ml·g^{-1}

(Dowex 1-X8 树脂)

离子 ＼ $c(H_2C_2O_4)$/mol·L^{-1}	0.001	0.0025	0.01	0.025	0.10	0.25	0.50	0.90
MoO_4^{2-}	$>10^5$	$>10^5$	$>10^5$	$>10^5$	$>10^5$	$>10^5$	$>10^5$	$>10^5$
In^{3+}	$>10^4$	$>10^4$	75000	60000	20000	3900	880	360
Sc^{3+}	$>10^4$	$>10^4$	48000	21500	2400	450	139	50
Lu^{3+}	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$	38000	2200	331	92	46
Cu^{2+}	31000	20000	7700	2850	470	112	29	25
Hg^{2+}	4800	3700	1900	925	236	51	28	18
Ce^{3+}	20000	16000	5000	1200	149	28	12	9
Zn^{2+}	13500	9100	3400	760	52	7.6	4.6	2.0
Co^{2+}	1510	1170	405	118	15	3.9	1.7	1.3
Mn^{2+}	98	72	18.0	4.8	0.4	0.4	0.4	0.4
As^{3+}	1.7	1.6	1.7	1.5	1.3	1.2	1.0	0.9

表 3-32　在草酸(0.05mol·L^{-1})-盐酸混合液中络阴离子的分配系数 K_D/ml·g^{-1}

(AGI-X8 树脂)

离子 ＼ c(HCl)/mol·L^{-1}	0.01	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
Sn^{4+}	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$	9700	3800
WO_4^{2-}①	3450	$>10^4$	9170	7610	6720	699	163	—
MoO_4^{2-}①	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$	2310	920	660	935
Pt^{2+}	1500	1480	1500	1470	1370	1230	837	525
Cd^{2+}③	51	48.9	269	472	171	195	289	427
In^{3+}	$>10^4$	2900	828	173	80	44.4	28.8	24.1
UO_2^{2+}	$>10^4$	6800	1630	250	66	24.2	38.1	71
Nb^{5+}①	$>10^4$	$>10^4$	5460	405	60	13.8	9.3	6.4
Zn^{2+}③	28.7	3.3	2.9	5.3	30.6	35.3	55	88
Fe^{3+}①	$>10^4$	2790	1580	105	14.5	6.0	9.5	39.0
Zr^{4+}	$>10^4$	$>10^4$	4040	138	11.4	1.4	1.0	0.4
Hf^{4+}	4030	3560	1700	85	8.1	1.7	0.9	0.5
Ga^{3+}	$>10^4$	$>10^4$	485	43.5	7.9	1.2	6.6	30.7
Al^{3+}	$>10^4$	1840	211	5.4	0.5	<0.5	<0.5	<0.5
VO_3^-①,②	5370	570	160	17.7	2.3	0.6	<0.5	<0.5
Cu^{2+}③	620	39.7	8.4	1.4	0.7	0.4	1.1	2.2
Ni^{2+}③	84	0.8	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Be^{2+}	68	8.1	1.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Co^{2+}③	9.2	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Mn^{2+}	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Li,Na,K,Rb,S,Mg,Ca,Sr,Ba	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5

① 有 0.1%H_2O_2 存在。

② 部分还原成 V^{4+}。

③ 0.1mmol 阳离子。

表 3-33　在草酸(0.25mol·L^{-1})-盐酸混合液中络阴离子的分配系数 K_D/ml·g^{-1}

(AGI-X8 树脂)

离子 \ c(HCl)/mol·L^{-1}	0.01	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
Sn^{4+}	>10^4	>10^4	>10^4	>10^4	>10^4	9100	6800	5300
WO_4^{2-}①	5790	3260	1920	582	219	84	46.3	33.0
Ti^{4+}	>10^4	7800	5200	1450	213	6.2	2.1	<0.5
UO_2^{2+}	>10^4	6650	2590	492	145	51	51	104
In^{3+}	5320	2340	1230	321	145	76	50	31.9
Cd^{2+}③	30.3	12.2	72	170	120	242	237	226
Nb^{5+}①	>10^4	>10^4	6570	680	108	16.9	8.8	6.0
Zn^{2+}③	7.0	2.5	3.3	8.3	46.0	59	58	56
Fe^{3+}①	>10^4	3920	1450	236	35.2	6.6	8.1	27.6
Hf^{4+}	>10^4	>10^4	7320	261	22.0	2.8	0.9	0.5
Zr^{4+}	>10^4	>10^4	6800	348	18.4	3.1	1.7	0.9
Ga^{3+}	>10^4	9300	1044	120	18.0	2.2	5.9	36.7
Ti^{4+}①	2340	1280	457	80	15.0	2.8	1.1	0.6
VO_3^{-}①,②	3370	483	201	41.3	8.3	1.6	0.5	<0.5
Cr^{3+}	76	66	34.6	10.6	2.4	<0.5	<0.5	<0.5
Al^{3+}	4250	1840	571	36.6	1.8	<0.5	<0.5	<0.5
Cu^{2+}③	110	62	17.3	2.7	1.3	0.8	1.4	1.7
Be^{2+}	16.3	6.4	1.2	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Ni^{2+}③	13.1	1.7	1.1	0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Co^{2+}③	2.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Mn^{2+}	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Li,Na,K,Rb,Cs,Mg,Ca,Sr,Ba	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5

① 有 0.1%H_2O_2 存在。
② 部分还原成 V^{4+}。
③ 0.1mmol 阳离子。

表 3-34　在草酸(0.05mol·L^{-1})-硝酸混合液中络阴离子的分配系数 K_D/ml·g^{-1}

(AGI-X8 树脂)

离子 \ c($H_2C_2O_4$)/mol·L^{-1}	0.01	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
WO_4^{2-}①	>10^4	>10^4	>10^4	2570	535	86	30.1	13.0
MoO_4^{2-}①	>10^4	>10^4	>10^4	1570	380	81	27.1	11.9
Sn^{4+}	60	53	34.8	21.6	—	—	—	—
Zr^{4+}	>10^4	2280	240	11.1	2.7	0.7	<0.5	<0.5
Fe^{3+}①	6670	543	85	8.2	2.4	0.8	<0.5	<0.5
UO_2^{2+}	9630	413	92	11.4	5.7	3.7	5.2	6.7
Ga^{3+}	7230	342	74	6.0	1.0	0.6	<0.5	<0.5
Ti^{4+}①	4520	258	67	8.1	2.5	<0.5	<0.5	<0.5
VO_3^{-}①,②	2520	164	53	6.7	2.0	0.7	<0.5	<0.5
Al^{3+}	8470	106	16.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
In^{3+}	1130	22.5	3.6	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Cu^{2+}③	202	6.4	1.8	0.9	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Be^{2+}	12.1	1.1	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Ni^{2+}③	9.5	0.6	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Zn^{2+}③	3.2	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Co^{2+}③	2.7	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Cd^{2+}③	0.6	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Mn^{2+}	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Li,Na,K,Rb,Cs,Mg,Ca,Sr,Ba	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5

① 有 H_2O_2 存在(0.5ml30%)。
② 部分还原成 V^{4+}。
③ 0.1mmol 阳离子。

表 3-35 在草酸(0.25mol・L^{-1})-硝酸混合液中络阴离子的分配系数 K_D/ml・g^{-1}
(AGI-X8 树脂)

$c(H_2C_2O_4)$/mol・L^{-1} 离子	0.01	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
WO_4^{2-}①	>10^4	>10^4	>10^4	4130	889	201	71	29.2
MoO_4^{2-}①	>10^4	>10^4	>10^4	2890	782	196	68	28.3
Ta^{5+}①	—	2510	1750	222	47.3	14.6	9.8	6.9
Nb^{5+}①	>10^4	1680	535	99	12.0	5.2	3.6	2.7
Sn^{4+}	60	55	47.6	25.2	11.1	5.9	3.4	2.8
Zr^{4+}	>10^4	3360	420	22.1	2.9	0.8	<0.5	<0.5
UO_2^{2+}	7500	749	193	25.6	7.5	5.1	6.6	8.3
Fe^{3+}①	6670	729	181	21.4	2.9	1.0	0.6	<0.5
Ga^{3+}	4990	511	149	16.9	3.6	1.3	0.7	<0.5
Ti^{4+}①	1630	256	86	14.7	3.4	1.2	0.6	<0.5
Al^{3+}	2110	201	48.7	2.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
VO_3^{-}①,②	702	148	64	13.7	4.0	1.4	0.6	<0.5
In^{3+}	404	46.0	10.1	1.3	0.6	<0.5	<0.5	<0.5
Cu^{2+}③	77	12.1	3.9	1.2	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Be^{2+}	6.9	11.0	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Ni^{2+}③	3.8	6.8	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Zn^{2+}③	1.9	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Co^{2+}③	1.8	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Cd^{2+}③	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Mn^{2+}	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Li,Na,K,Rb,Cs,Mg,Ca,Sr,Ba	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5

① 有 H_2O_2 存在 0.5ml30%。
② 部分还原成 V^{4+}。
③ 0.1mmol 阳离子。

(4) 硝酸介质中的分配系数

表 3-36 在硝酸溶液中某些元素①在阴离子交换树脂上的分配系数② K_D/ml・g^{-1}

元素	硝酸浓度/mol・L^{-1}	树脂	K_D	元素	硝酸浓度/mol・L^{-1}	树脂	K_D
Pu(Ⅳ)	8	Dowex 1×10	9×10^3	^{95}Nb	11	De-acidite FF	30
	7.5	Dowex 1×4	6×10^3		7	De-acidite FF	2
U(Ⅵ)	7.2	Dowex 1×4	7.8	Ru	7	Dowex 2×8	10
	8	Dowex 1×10	11		8	Dowex 1×10	3
	7	Dowex 2×8	8	^{106}Ru	11	De-acidite FF	8
Np(Ⅳ)	8	Dowex 1×10	5×10^3		7	De-acidite FF	12
	7.5	AM 1×10	1.5×10^3	^{144}Ce	11	De-acidite FF	3
Th	7	Dowex 2×8	150		7	De-acidite FF	4
	8	Dowex 1×10	600	Au(Ⅲ)	8	Dowex 1×10	700
Pa(Ⅴ)	8	Dowex 1×10	70	Pd(Ⅱ)	8	Dewex 1×10	15
	7	Dowex 2×8	10.0	Tl(Ⅲ)	8	Dewex 1×10	12
Zr	7	Dowex 2×8	0.9	Bi(Ⅲ)	8	Dewex 1×10	10
	8	Dowex 1×10	3	Re(Ⅶ)	8	Dewex 1×10	3
^{95}Zr	11	De-acidite FF	17	Hg(Ⅱ)	8	Dewex 1×10	7
	7	De-acidite FF	2	ΣRE	8	Dewex 1×10	1～5
^{95}Zr-^{95}Nb	7	De-acidite FF	24				

① Mo(Ⅵ)、Rh(Ⅲ)、Hg、Pt(Ⅳ)、Pb(Ⅱ)和 Nd(Ⅲ)吸附很弱，其余元素不吸附。
② (20～25)℃时。

4. 无机离子交换剂的交换性能

表 3-37 各种合成无机离子交换剂的离子选择序[①]

交 换 剂	离 子 选 择 序	备 注[③]
PbO	$S^{2-}>CrO_4^{2-}>[Fe(CN)_6]^{4-}>PO_4^{3-}>Cl^->S_2O_3^{2-}>SO_3^{2-}>I^->SO_4^{2-}>[Fe(CN)_6]^{3-}$	
ZnO	$S^{2-}>[Fe(CN)_6]^{4-}>PO_4^{3-}>C_2O_4^{2-}>SO_3^{2-}>S_2O_3^{2-}>F^->SO_4^{2-}>[Fe(CN)_6]^{3-}>I^->SCN^->Cl^->NO_3^-$	
Bi_2O_3	$S^{2-}>CrO_4^{2-}>C_2O_4^{2-}>PO_4^{3-}>SO_4^{2-}>I^->[Fe(CN)_6]^{4-}>[Fe(CN)_6]^{3-}$	
H-Fe_2O_3[②] 125℃	$H^+>Fe^{3+}>Al^{3+}>Pb^{2+}>Ag^+>Cu^{2+}>Zn^{2+}>Cd^{2+}>Mn^{2+}>Ni^{2+}$，$Co^{2+}>Ba^{2+}$	
170℃	OH^-，AsO_4^{3-}，S^{2-}，$B_4O_7^{2-}>PO_4^{3-}$，F^-，$CO_3^{2-}>[Fe(CN)_6]^{4-}$，$CrO_4^{2-}$，$SO_3^{2-}>SO_4^{2-}$，$IO_4^->S_2O_3^{2-}>[Fe(CN)_6]^{3-}>BrO_3^->SCN^->NO_2^-$，$NO_3^->Cl^-$，$ClO_3^->Br^->I^-$，$ClO_4^-$	
450℃	$H^+>Fe^{3+}$，$Fe^{2+}>Th^{4+}>Cr^{3+}$，$Al^{3+}>Hg^{2+}>Hg^+>Pb^{2+}>Cu^{2+}$，$UO_2^{2+}>Zn^{2+}>Co^{2+}>Ni^{2+}>Mn^{2+}>Cd^{2+}>Ag^+>Tl^+>Ba^{2+}>Sr^{2+}>Ca^{2+}>Mg^{2+}>Na^+$	
α-赤铁矿 0.1mol·L^{-1}NaCl	$VO_3^{4-}>MoO_4^{2-}>Cr_2O_7^{2-}$	
水合 Al_2O_3	$Cs^+>K^+>Na^+>Li^+$	
	Th^{4+}，Al^{3+}，$U^{4+}>Zr^{4+}$，$Ce^{4+}>Cr^{3+}>Fe^{3+}$，$Co^{3+}>Ti^{4+}>Hg^{3+}>UO_2^{2+}>Pb^{2+}>Cu^{3+}>Ag^+>Zn^{2+}>Co^{2+}$，$Fe^{2+}>Ni^{2+}$，$Tl^+>Mn^{2+}$	
	$Cl^->Br^->I^-$	
	$I^->Br^->Cl^-$	
La_2O_3	$PO_4^{3-}>C_2O_4^{2-}>CrO_4^{2-}>MnO_4^->I^->S^{2-}>[Fe(CN)_6]^{4-}>SO_4^{2-}>[Fe(CN)_6]^{3-}>Cl^-$	
水合 SiO_2	$Li^+>Na^+>K^+>Rb^+$	
	$Be^{2+}>Mg^{2+}>Ba^{2+}$，Sr^{2+}	
	$Al^{3+}>Ga^{3+}>In^{3+}$	
	三价阳离子>二价阳离子>一价阳离子	
水合 SiO_2	Nb^{5+}，$Zr^{4+}>U^{4+}$，$Pu^{4+}>UO_2^{2+}>Gd^{3+}>Ca^{2+}$，$Ba^{2+}>Na^+$	
NH_4 型或 Ca 型	Fe^{3+}，$Hg^{2+}>Al^{3+}>UO_2^{2+}>Cu^{2+}>Ag^+$，$Zn^{2+}>Cd^{2+}>Co^{2+}>Ni^{2+}$	
Mg 型	$Cu^{2+}>Ni^{2+}>Zn^{2+}>Mg^{2+}$	
水合 SnO_2	Cr^{3+}，$Al^{3+}>Cu^{2+}>UO_2^{2+}$，$Zn^{2+}>Co^{2+}$，$Fe^{2+}>Ni^{2+}>Mn^{2+}>$碱土金属$>Na^+>Cs^+$	
	$PO_4^{3-}>C_2O_4^{2-}>SO_4^{2-}>Cr_2O_7^{2-}>[Fe(CN)_6]^{4-}>[Fe(CN)_6]^{3-}>Cl^->MnO_4^->Br^->I^-$	
H-TiO_2	$Cs^+>Rb^+>Na^+$	
H-ThO_2	$Cu^{2+}>Ni^{2+}>Co^{2+}$	
由 $ThCl_4$ 与不足 10%的 NaOH 制成	$[Fe(CN)_6]^{4-}>C_2O_4^{2-}>Ag^+>Cu^{2+}$	
由 $ThCl_4$ 与等当量的 NaOH 制成	$Cu^{2+}>Ag^+>C_2O_4^{2-}>[Fe(CN)_6]^{4-}$	
H-ZrO_2	$Li^+>Na^+>K^+>Cs^+$（在碱性介质中）	
H-MnO_2	$Cu^{2+}>Co^{2+}>Zn^{2+}>Ni^{2+}\gg Mg^{2+}$	
	碱土金属离子>碱金属离子	
H-Sb_2O_5		
无定形和玻璃状	$Cs^+>Rb^+>K^+>Na^+>Li^+$（在 HNO_3 中）	
无定形和玻璃状	$Rb^+=K^+>Na^+>Cs^+>Li^+$（在 NH_4NO_3 中）	
结晶形	$Na^+>Rb^+>Cs^+>K^+\gg Li^+$（在 HNO_3 中）	
结晶形	$Na^+>Cs^+>Rb^+>K^+\gg Li^+$（在 NH_4NO_3 中）	
结晶形	$Na^+>K^+>Rb^+>Cs^+>Li^+$（从碱金属盐溶液用柱层析分离）	
结晶形	$Na^+>Rb^+>K^+>Cs^+$（在 HCl，HNO_3，$HClO_4$ 中）	
结晶形	$Na^+>K^+>Rb^+>Cs^+$（在氨水或乙酸中）	
结晶形	$Na^+>K^+>NH^{4+}>Rb^+>Li^+>Cs^+$	
结晶形	$Na^+>Rb^+=Cs^+$	
结晶形	$Ba^{2+}>Sr^{2+}>Ca^{2+}>Mg^{2+}$	
结晶形	$Sr^{2+}>Ca^{2+}>Mg^{2+}$（在 HNO_3 中）	
结晶形	$Sr^{2+}>Ca^{2+}>Ba^{2+}>Ra^{2+}$	

续表

交换剂	离子选择序	备注[3]
结晶形	$Cd^{2+}>Fe^{3+}>Cu^{2+}>Co^{2+}>Zn^{2+}>Ni^{2+}$(在 HNO_3 中)	
磷酸锆 无定型	$Cs^{+}>Rb^{+}>K^{+}>Na^{+}, Mg^{2+}>Ca^{2+}>Sr^{2+}>Ba^{2+}$ $Zn^{2+}>Cu^{2+}>Ni^{2+}>Co^{2+}$	$n_P : n_{Zr}=0.5\sim2.1$ 交换容量 0.6～2.0 (pH 为 7)
	$Cs^{+}>Rb^{+}>Eu^{3+}>Sr^{2+}$	$n_P : n_{Zr}=2.02$，交换容量 5～6(pH 为 12)
	$Ce^{4+}>UO_2^{2+}>Cf^{3+}>Eu^{3+}>Cm^{3+}>Am^{3+}>Ce^{3+}$ $Cs^{+}>Ce^{3+}>Sr^{2+}>Na^{+}$($pH=0\sim2$) $Fe^{3+}>Cr^{3+}>Ce^{3+}>Y^{3+}$ $Li^{+}>Na^{+}\gg K^{+}$(在熔融盐中) $UO_2^{2+}>Ce^{3+}>Sr^{2+}$	
半晶形	$Cs^{+}>H^{+}>K^{+}>Li^{+}$($0.1mol \cdot L^{-1}MCl+HCl$)	
结晶形	$UO_2^{2+}>Ce^{3+}>Na^{+}>Cs^{+}$($pH=2$)	$Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$
焦磷酸锆	$Cu^{2+}>Ni^{+}>Ca^{2+}>Na^{+}\gg Fe^{3+}>Mg^{2+}$	$n_P : n_{Zr}=2.5\sim2.8$
连二磷酸锆	$Sn^{2+}, Pb^{2+}, Fe^{+}>La^{3+}, Ca^{3+}, Y^{3+}, In^{3+}, Cs^{+}>Cu^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Hg^{2+}$($0.5mol \cdot L^{-1}HCl$ 中)	$n_P : n_{Zr}=1.75$
砷酸锆 无定形	$Cs^{+}>K^{+}>Na^{+}$($pH=2.3\sim3.3$)($0.1mol \cdot L^{-1}MCl+MOH$) $Na^{+}>K^{+}>Cs^{+}$($pH=3.8\sim4.65$)($0.1mol \cdot L^{-1}MCl+MOH$) $Cs^{+}>Rb^{+}>Li^{+}>Na^{+}>K^{+}$($0.1mol \cdot L^{-1}MOH+MCl$)	$n_{As} : n_{Zr}=1.53\sim1.96$ 交换容量 0.4(Li,Na)(pH 为 4)；4.2(Li,Na)(pH 为 6)
锑酸锆	$Cs^{+}, K^{+}>Na^{+}>Li^{+}$	交换容量 0.6(K)(KCl 柱)；$n_{Zr} : n_{Sb}=1\sim2$ 1.4～1.6(K)(pH 为 12)
无定形	$Na^{+}>K^{+}>NH_4^{+}>Rb^{+}>Cs^{+}>Li^{+}$	交换容量:0.5(Cs)(pH3)
钼酸锆 无定形		$n_{Zr} : n_{Mo}=0.5\sim2.0$，交换容量 2.18～2.34(K)，电子交换容量 0.18
钨酸锆	$Cs^{+}>Rb^{+}>K^{+}>Na^{+}>Li^{+}$	$n_{Zr} : n_{W}=0.44$，电子交换容量 0.26
碲酸锆 无定形	$Cs^{+}>Rb^{+}>K^{+}\gg Na^{+}; Ba^{2+}>Ca^{2+}>Sr^{2+}$	交换容量 2.8(Li,Na)
草酸锆 (凝胶状或结晶形的)	$Na^{+}>K^{+}=Rb^{+}=Cs^{+}$(凝胶状) $K^{+}>Rb^{+}>Cs^{+}>Na^{+}$(结晶形的)	
砷酸钛 无定形		$n_{As} : n_{Ti}=0.9\sim1.1$ 交换容量 2.6(Na)(pH5)
	$Ba^{2+}>Pb^{2+}>Cu^{2+}>Cd^{2+}>Sr^{2+}>Ga^{3+}>Zn^{2+}>Mn^{2+}>Ni^{2+}>Co^{2+}$	$Ti(HAsO_4)_2 \cdot 2.5H_2O$，交换容量 1.05(K)
	$Pb^{2+}>Ni^{2+}>Cd^{2+}>Hg^{2+}>Ba^{2+}>Sr^{2+}>Zn^{2+}>Co^{2+}$	$n_{As} : n_{Zr}=1.8$，交换容量 0.99
	$Ba^{2+}>Sr^{2+}>Ca^{2+}$(H_2O) $Fe^{3+}>Ni^{2+}>V^{4+}>Zn^{2+}>Co^{2+}$ $Mn^{2+}>Cu^{2+}$(H_2O)	$n_{As} : n_{Zr}=1.7$
锑酸钛 无定形	$Pb^{2+}>Ba^{2+}=Ca^{2+}>Cu^{2+}>Cd^{2+}>Ni^{2+}>Zn^{2+}$	$n_{Sb} : n_{Ti}=1.0\sim1.2$，交换容量 0.5～0.7
	$Mn^{2+}>Sr^{2+}>Hg^{2+}$	
	$Ba^{2+}>Zn^{2+}>Cd^{2+}>Pb^{2+}>Sr^{2+}>Co^{2+}>UO_2^{2+}>Ca^{2+}>Ni^{2+}>Hg^{2+}$	$n_{Sb} : n_{Ti}=1$，交换容量 0.5
	$Ag^{+}>Hg^{2+}>Pb^{2+}$	$n_{Sb} : n_{Ti}=1.0\sim1.10$，交换容量 0.93～1.8(K)

续表

交换剂	离子选择序	备注③
铌酸钛 无定形	$\begin{cases}Pb^{2+}>Sr^{2+}>Mg^{2+}\\Ba^{2+}>Ca^{2+}>Cu^{2+}>Cd^{2+}>Zn^{2+}\end{cases}$	$n_{Nb}:n_{Ti}=0.5\sim2.0$ 交换容量 $\begin{cases}0.8\sim1.6\\1.08\end{cases}$
钨酸钛 无定形	$Pb^{2+}>Mg^{2+}>Ga^{3+}>Sr^{2+}$ $K^{+}>Na^{+}>Li^{+}$	$n_{Ti}:n_{W}=2$，交换容量 0.42～0.76
	$Ba^{2+}>Sr^{2+}>Ca^{2+}>Mg^{2+}$	$n_{W}:n_{Ti}=1\sim2$，交换容量 0.2(Li)～1.0(Cs)
亚硒酸钛	$\begin{cases}K^{+}>Na^{+}>Li^{+}(pH=3)\\Li^{+}>Na^{+}>K^{+}(pH=8)\\Li^{+}=Na^{+}>K^{+}(pH=12)\end{cases}$	$n_{Se}:n_{Ti}=0.2\sim1.39$，交换容量 0.45～0.78
钒酸钛	$Ba^{2+}>Sr^{2+}>Ca^{2+}>Mg^{2+}$	$n_{V}:n_{Ti}=4$，$[Ti(V_3O_9 1.5H_2O)_4 13H_2O]$交换容量 0.72(K)(pH=6～7)
砷酸钍 结晶形	选择性地吸着 Li^{+}	$Th(HAsO_4)\cdot H_2O$，交换容量 3.55 (Li) (pH=9.5)
钼酸钍	$In^{3+}>Ga^{3+}>Al^{3+}$，$Ba^{2+}>Ni^{2+}>Cd^{2+}$，$Hg^{2+}>Sr^{2+}>La^{3+}$，Cu^{2+}，Mg^{2+}	交换容量 0.54～0.64 (Na，K，Ba)
磷酸铈 无定形	$Cs^{+}>Ag^{+}>Na^{+}$（大量和痕量）	$\begin{cases}n_P:n_{Ce}=1.03\sim1.95\\(Ce\text{-}O\text{-}Ce)_2\ (P_2O_7)_3\end{cases}$ 交换容量 $\begin{cases}0.41\sim0.56\ (Na，K)\\(pH1.51)\\0.63\sim0.89\ (Na，K)\\(pH2.56)\end{cases}$
纤维结晶	$Cs^{+}>Ag^{+}>Na^{+}$（薄层层析）	$n_P:n_{Ce}=1.98$，交换容量 5.2
	$K^{+}>Na^{+}>Li^{+}$ ($1mol\cdot L^{-1}HClO_4$，薄层层析) $Tl^{+}>Ag^{+}>Ni^{2+}$ ($1mol\cdot L^{-1}HClO_4$ 薄层层析) $Fe^{2+}>Eu^{3+}$，Co^{2+} ($1mol\cdot L^{-1}HClO_4$，薄层层析)	
微晶形	$Ag^{+}>Na^{+}>Cs^{+}$（微量）	$n_P:n_{Ce}=1.91$，1.28，交换容量 0.35 (Na)
	$Cs^{+}>Ag^{+}>Na^{+}$（微量）	交换容量 0.11 (Cs) (pH1.53) 0.61 (Na) 0.21 (Cs) (pH2.55)
硫酸磷酸铈	$Na^{+}>Ag^{+}>Sr^{2+}>Ba^{2+}>Cs^{+}>Ca^{2+}$	$n_{Ce}:n_P:n_s=2:2:1$ $(Ce_2O)(HPO_4)_3\text{-}X\ (SO_4)_x\cdot4H_2O$ $(0<x<1)$
砷酸铈 结晶形	$K^{+}>Na^{+}>Li^{+}$（低 pH）($0.1mol\cdot L^{-1}MCl+MOH$)	$Ce(HAsO_4)_2\cdot2H_2O$，交换容量 4.35 (Na)
	$Li^{+}>Na^{+}>K^{+}$（高 pH）$0.1mol\cdot L^{-1}MCl+MOH$)	交换容量 4.35 (Li)
锑酸铈	$Hg^{2+}>Cd^{2+}$	$n_{Sb^{5+}}:n_{Ce^{4+}}=0.30\sim0.33$，交换容量 1.27 (K)
钨酸铈	$Hg^{2+}>Tl^{+}>Co^{2+}>Tl^{3+}>Ag^{+}>Cs^{+}>Cu^{2+}\gg Ni^{2+}$，$Zn^{2+}>Cd^{2+}>Mn^{2+}$	$n_w:n_{Ce^{4+}}=2$，交换容量 0.4～0.89 (Na)
磷酸锡（Ⅳ）	$Ba^{2+}>Sr^{2+}>Ca^{2+}>Mg^{2+}$ (pH 为 2.5)	$n_{SnO_2}:n_{P_2O_5}:n_{H_2O}=1.0:0.58:3.87$，交换容量 0.92 (Na)
无定形	$Cs^{+}>Rb^{+}>K^{+}>Na^{+}$ (HNO_3)	$n_P:n_{Sn}=0.344\sim1.26$ 交换容量 0.6～1.26 (Na) (NaCl 溶液)
	$Cs^{+}>Zr^{4+}>Nb^{5+}>Y^{3+}>Ce^{3+}>Sr^{2+}\gg Ru^{4+}$ ($0.1MHNO_3$) $Zr^{4+}>Nb^{5+}>Cs^{+}\gg Ce^{3+}$，$Y^{3+}$，$Sr^{2+}$，$Ce^{4+}$，$Rb^{+}$ ($0.1MHNO_3$) $Fe^{2+}>Fe^{3+}$，UO_2^{2+}，$Rb^{+}\gg Co^{2+}$，Cu^{2+}，Ni^{2+} ($1.0MHNO_3$) $Cu^{2+}>Zn^{2+}>Ni^{2+}>Co^{2+}$	$n_P:n_{Sn}=1.25\sim1.50$，交换容量 1.22～1.44
	$Cs^{+}>Rb^{+}>K^{+}>Na^{+}>Li^{+}$（痕量）	

续表

交换剂	离子选择序	备注③
结晶形	$K^+>Na^+>Li^+>Cs^+$ (pH为4.0，0.1mol·L^{-1}) $Li^+>Na^+$-$K^+>Cs^+$ (pH为7.0，0.1mol·L^{-1})	$Sn(HPO_4)_2\cdot H_2O$，交换容量7.9 (Li)
砷酸锡		
无定形	$Cu^{2+}>Zn^{2+}>Co^{2+}>Ni^{2+}>Mn^{2+}$ (pH为2.5)	$n_{SnO_2}:n_{As_2O}:n_{H_2O}=1:0.25:3.26$，交换容量0.75 (Na)
结晶形	$Cu^{2+}>Co^{2+}>Zn^{2+}>Ni^{2+}$	$n_{Sn}:n_{As}=0.33$；$Sn(HAsO_4)_2\cdot H_2O$
锑酸锡		
玻璃状	$Cs^+>Rb^+>K^+>Na^+$，Li^+	$n_{Sb}:n_{Sn}=1:4\sim2:1$，交换容量1.3 (K) (pH7)
	$Cd^{2+}\gg Ba^{2+}$，$Sr^{2+}>Zn^{2+}$，$Hg^{2+}>Co^{2+}>Mn^{2+}>Mg^{2+}>Cu^{2+}>Ca^{2+}$ (pH为1)	$n_{Sb}:n_{Sn}=0.99\sim1.4$，交换容量0.75～0.95 (K)
钼酸锡		
无定形	Pb^{2+}和11个两价的离子	$n_{Mo}:n_{Sn^{4+}}=1$；交换容量1.0 (Na或Ba)
钨酸锡	$Co^{2+}>Ba^{2+}>Pb^{2+}>Ni^{2+}>Cu^{2+}$，$Mn^{2+}$，$Sr^{2+}>Mg^{2+}>Cd^{2+}>Zn^{2+}$ (水)	$n_{Sn}:n_W=1.3$，交换容量≈0.58
亚硒酸锡	$Cu^{2+}>Zn^{2+}>Co^{2+}>Ni^{2+}$	交换容量0.90 (Li) } $n_{Sn}:n_{Se}=1.44:1$
无定形	$La^{3+}>Ce^{3+}>Y^{3+}>Al^{3+}>Ga^{3+}>In^{3+}$	交换容量0.75 (Na) } $(SnO_4)\cdot(OH)_2$
	$Ba^{2+}>Sr^{2+}>Ca^{2+}>Mg^{2+}$	交换容量0.60 (Cs) } $(SeO_3)_3\cdot 6H_2O$
磷酸铬	$Na^+>K^+\gg Rb^+>Cs^+$ (H-型) $Na^+>K^+>Cs^+\gg Rb^+$ (NH_4-型)	$n_P:n_{Cr}=0.6\sim1.0$，交换容量5.9
三聚磷酸铬	$Cs^+>Rb^+>K^+>Na^+>H^+\gg$许多高价金属离子	$n_P:n_{Cr}=2.48$，交换容量2.5(K,Ca)(pH7) $Cr_5(P_3O_{10})_3\cdot xH_2O$或$H_2CrP_3O_{10}\cdot 2H_2O$
绿色玻璃状	$Ba^{2+}\gg Cs^+>Rb^+>Na^+>Zn^{2+}>Co^{2+}$	$n_P:n_{Cr}=3.0$，交换容量1.39～1.57(Na)(pH4)
砷酸铬	Rb^+，VO^{2+}，Ga^{3+}，In^{3+}，Nd^{3+}，Fe^{3+}，Th^{4+}，Zr^{4+}，Hf^{5+}，$Sc^{3+}\gg$其他16种金属离子	$n_{As}:n_{Cr}=1.98$，交换容量0.65(K)(pH=6～7)
无定形		
磷酸钽	$Cs^+>Rb^+>K^+\gg Na^+$	$TaO_2(H_2PO_4)_{0.88}$-$6H_2O$
无定形		
锑酸钽	$Tl^+>Ag^+>Cs^+>Rb^+>K^+>NH_4^+>Na^+>Li^+$ $Ba^{2+}>Pb^{2+}>Sr^{2+}>Ca^{2+}>Ni^{2+}>Cd^{2+}>Cu^{2+}>Co^{2+}>Zn^{2+}>Mg^{2+}>Mn^{2+}$ $La^{3+}>Ce^{3+}>Pr^{3+}>Nd^{3+}>Sm^{3+}>Eu^{3+}>Y^{3+}>Se^{3+}>Al^{3+}$	$n_{Sb}:n_{Ta}=1.3$，交换容量1.0
锑磷酸		
玻璃状	$Cs^+>Rb^+>K^+>Na^+>Li^+$	$n_P:n_{Sb}=0.5$，交换容量1.5～2.0(pH7)
硅胶-载体	$Na^+>Sr^{2+}>Ca^{2+}\gg Rb^+>Eu^{3+}$，$K^+>Li^+$ $Cs^+>Eu^{3+}>Rb^+>K^+>Na^+>Sr^{2+}$	$n_P:n_{Sb}=0.5\sim1.0$
磷酸锶铅	选择性地吸着F^-	$Pb_7Sr_3(PO_4)_6(OH)_2$

① 表列吸着顺序，因作者和选择条件不同，可能不一致，仅供参考。
② 交换剂分子式前加“H”者，是“含水”的意思。
③ 离子交换容量的单位均为 mol·kg^{-1}；n 为物质的量，单位是 mol。

表 3-38 金属离子在氢氧化铬、砷酸铬、锑酸铬、钼酸铬和钨酸铬交换剂上的分配系数①

离子	离子半径	K_D/ml·g^{-1}				
	ϕ/nm	氢氧化铬	砷酸铬	锑酸铬	钼酸铬	钨酸铬
Mg^{2+}	0.065	3	0	9.0×10^2	0	0
Ca^{2+}	0.099	0	3	9.0×10^2	0	0
Sr^{2+}	0.113	13	3	4.6×10^3	6	6
Ba^{2+}	0.135	1.0×10^2	37	11×10^3	48	48
Ni^{2+}	0.069	11	5	5.2×10^3	0	0

续表

离子	离子半径 ϕ/nm	K_D/ml·g^{-1}				
		氢氧化铬	砷酸铬	锑酸铬	钼酸铬	钨酸铬
Co^{2+}	0.072	19	23	11×10^3	7	5
Cu^{2+}	0.096	9.7×10^2	40	8.3×10^3	2	2
Mn^{2+}	0.080	17	36	3.2×10^2	56	0
Pb^{2+}	0.121	3.0×10^3	1.8×10^2	15×10^2	2.0×10^3	2.3×10^2
VO^{2+}	—	6.2×10^3	4.1×10^2	2.9×10^3	71	50
Zn^{2+}	0.074	27	18	2.5×10^3	1.0×10^2	13
Cd^{2+}	0.097	6.6×10^2	0	6.0×10^3	32	14
Hg^{2+}	0.110	5.6×10^2	45	2.0×10^3	17	20
Al^{3+}	0.050	2.6×10^2	29	2.2×10^3	29	0
Ga^{3+}	0.062	1.8×10^3	4.3×10^2	2.0×10^3	5.2×10^2	2
In^{3+}	0.081	1.1×10^3	5.2×10^2	2.4×10^3	59	9
Y^{3+}	0.093	49	7	6.6×10^3	12	7
La^{3+}	0.115	53	16	6.0×10^2	22	1.1×10^2
Ce^{3+}	0.103	78	33	7.9×10^3	19	0
Pr^{3+}	0.101	60	13	7.5×10^3	1	1
Nd^{3+}	0.100	66	1.1×10^2	8.2×10^2	7	25
Sm^{3+}	0.096	71	2	6.3×10^3	0	2
Fe^{3+}	0.075	7.4×10^2	3.2×10^2	4.1×10^3	0	0
Th^{4+}	—	1.9×10^3	5.7×10^2	4.9×10^3	100	4.0×10^2
ZrO^{2+}	—	6.1×10^3	1.5×10^3	6.1×10^3	5.2×10^2	1.6×10^2
HfO^{2+}	—	3.0×10^3	3.0×10^3	3.0×10^3	3.0×10^3	3.0×10^3
Sc^{3+}	0.081	1.1×10^3	1.4×10^2	7.1×10^2	25	44

① 33℃±1℃时。

表 3-39 金属离子在热处理过的含水 ThO_2 和 TiO_2 上的分配系数 K_D/ml·g^{-1}①

交换剂	干燥温度 θ/℃	Na^+	Rb^+	Cs^+	Sr^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Fe^{3+}	Cr^{3+}
H-ThO_2	30	38	8.5	0	61	112	40	6.15	5	40
	400	0	0	0	2.5	8.25	5	1.75	0	0
H-TiO_2	30	130	160	194	151	270	405	795	34	52
	400	13	15	16	28	225	115	111	21	51

① 阳离子浓度 0.01mol·L^{-1}；交换剂 0.01g；溶液 10ml。

表 3-40 0.1mol·$L^{-1}NH_4NO_3$ 溶液中痕量阳离子在 12-磷钼酸铵上的分配系数

阳离子	K_D/ml·g^{-1}	阳离子	K_D/ml·g^{-1}	阳离子	K_D/ml·g^{-1}
Mg^{2+}	0.81	Ni^{2+}	1.77	K^+	4.7
Ca^{2+}	1.48	Cu^{2+}	1.92	Rb^+	266
Sr^{2+}	1.34	Zn^{2+}	4.28	Cs^+	4024
Ba^{2+}	3.68	Cd^{2+}	2.21	Ag^+	54
Mn^{2+}	1.34	Li^+	0.57	Tl^+	3939
Co^{2+}	1.33	Na^+	0.73	H_3O^+	0.84

表 3-41 锑酸交换剂上金属离子的分配系数 K_D/ml·g^{-1}和分离因数 K_s①及其与其他交换剂的比较

交换剂	溶液	Li		Na		K		Rb		Cs
无定形锑酸	0.1mol·$L^{-1}HNO_3$	6.4		27.8		123		196		226
			4.3		4.4		1.6		1.2	
	0.05mol·$L^{-1}NH_4NO_3$	7.7		24.8		41		41		31
			3.2		1.7		1.0		0.76	
玻璃状锑酸	0.1mol·$L^{-1}HNO_3$	10.4		37.4		167		238		318
			3.6		4.4		1.4		1.3	

续表

交换剂	溶液	Li Na K Rb Cs
玻璃状锑酸	0.05mol·L^{-1}NH_4NO_3	12.5　37.5　55　44　37.3 2.5　1.7　0.8　0.85
Amberlite IR-120	0.2mol·L^{-1}HNO_3	19.5　30　64　85.5　100 1.5　2.1　1.3　1.2
磷酸锆	0.1mol·L^{-1}HNO_3	15.0　41　140　390　910 3.7　3.4　2.8　2.3
结晶形锑酸	0.1mol·L^{-1}HNO_3	0.9　4.5×10^2　1.4×10^3　8.1×10^3　8.3×10^4 500　3.1　5.8　10.2
结晶形锑酸	0.05mol·L^{-1}NH_4NO_3	Li　K　Rb　Cs　Na 2.5　10.4　37.3　56.2　890 4　3.6　1.5　15.8
结晶形锑酸	0.2mol·L^{-1}HNO_3	Mg　Ca　Sr　Ni　Zn　Co　Cu　Fe(Ⅲ)　Cd 16　$>10^4$　240　3.2×10^2　7.5×10^2　1.15×10^3　1.07×10^4　$>10^5$ 13　2.3　1.5　9.3　>10
Dowex 50W-X8	0.2mol·L^{-1}HNO_3	Zn　Cu　Ni　Cd　Co　Fe(Ⅲ) 345　5.04×10^2　5.41×10^2　5.76×10^2　6.05×10^2　1.9×10^4 1.46　1.09　1.05　1.05　31.4

① 每横列数值为分配系数(K_D)，两个分配系数间用︶表出者为分离因数(K_s)。

二、分离因数

表 3-42　不同洗脱剂对碱土金属在 AG50W-X8 树脂上的分离因数

洗脱剂	Mg/Be		Ca/Mg		Sr/Ca		Ba/Sr	
	洗脱剂浓度/mol·L^{-1}	K_s	洗脱剂浓度/mol·L^{-1}	K_s	洗脱剂浓度/mol·L^{-1}	K_s	洗脱剂浓度/mol·L^{-1}	K_s
乙酰丙酮盐	0.08	>10	0.18	≈320	≈2.0	≈15	—	—
柠檬酸盐	0.02	≈50	0.06	1.3	0.07	4.3	0.15	2.9
α-羟基异丁酸盐	0.30	4.0	0.55	1.9	0.74	3.8	1.40	3.2
乳酸盐	0.33	3.1	0.53	2.0	0.72	3.0	1.17	2.8
苹果酸盐	0.035	≈100	0.27	1.3	0.30	2.9	0.49	2.8
丙二酸盐	0.04	≈30	0.23	4.3	0.44	2.4	0.64	2.7
甲酸盐	0.48	3.4	0.87	2.4	1.33	1.9	1.82	2.3
乙酸盐	0.67	1.9	0.92	2.2	1.34	2.0	1.92	2.5
酒石酸盐	0.075	28	0.21	0.40	0.21	3.7	0.38	2.7
NH_4Cl	1.85	0.6	1.32	2.4	2.32	1.4	3.00	2.0
HCl	1.25	1.4	1.50	2.1	2.55	1.4	3.00	1.9
$HClO_4$	1.32	1.6	1.75	2.1	3.10	1.3	4.20	1.9
HNO_3	1.33	1.5	1.85	1.1	2.03	1.1	2.10	1.2
0.02mol·L^{-1}EDTA+B①			4.71	1/7.4	4.77	34	6.21	5.5
0.02mol·L^{-1}EDTA			5.43	1/11	5.43	28	6.68	7.1
0.10mol·L^{-1}EDTA			4.48	1/12	4.48	27	5.65	6.8
0.02mol·L^{-1}DCTA			5.33	1/3.6	5.33	148	6.92	38
0.02mol·L^{-1}DCTA+B			4.65	1/2.8	4.65	34	6.72	9.1
0.02mol·L^{-1}EGTA			6.36	1/54	6.36	66	7.59	1.2
0.02mol·L^{-1}EGTA+B			5.40	1/8.2	5.40	15	6.85	4.3

① 从这里起所用氨羧络合剂在相应的"浓度，mol·L^{-1}"项内所列数据是"pH 值"；B 为 0.30mol·L^{-1}乙酸铵缓冲溶液。

表 3-43　盐酸(3.0mol・L^{-1})-乙醇中相邻碱土金属离子的分离因数 K_s①

$\varphi_{乙醇}$/% 离子对	0	20	40	60	$\varphi_{乙醇}$/% 离子对	0	20	40	60
Mg^{2+}-Be^{2+}	1.36	1.38	1.69	2.51	Sr^{2+}-Ca^{2+}	1.37	1.56	1.73	2.35
Ca^{2+}-Mg^{2+}	1.92	2.10	3.67	5.61	Ba^{2+}-Sr^{2+}	1.85	3.52	4.88	8.27

① 所用树脂为 AG50W-X8 阳离子交换树脂。

表 3-44　用阳离子交换法分离超钚元素的最佳分离因数 K_s①[1]

淋　洗　剂	镅	锔	锫	锎	锿	镄	钔
柠檬酸	1.17	1.00	0.61	0.43	0.36	0.30	0.25
酒石酸	1.3	1.00					
EDTA	2.0(静态) 1.4(动态)	1.00		0.18			
羟基乙酸	1.21	1.00	0.70	0.60	0.39		
乳　酸	1.21	1.00	0.65	0.41	0.33	0.19	0.14
杏仁酸	1.18	1.00		0.35			
α-羟基正丁酸	1.20	1.00		0.26			
α-羟基异丁酸	1.41	1.00	0.45	0.20	0.13	0.069	0.050
α-羟基-2 甲基丁酸	1.46	1.00		0.17	0.12		
羟乙基乙二胺三乙酸	1.36	1.00		≈0.4			

① 以锔为 1.00 计算。

三、洗　脱　序

表 3-45　用柠檬酸钠洗脱某些氨基酸的洗脱序①②

酸 的 名 称	示　　性　　式	洗脱液体积/ml
羟脯氨酸	HO—(吡咯烷环,N—H)—COOH	111
门冬氨酸	$HOOCCH_2CH(NH_2)COOH$	115
苏氨酸	$CH_3CHOHCH(NH_2)COOH$	134
丝氨酸	$CH_2OHCH(NH_2)COOH$	143
肌氨酸	CH_3NHCH_2COOH	160
谷氨酸	$HOOC(CH_2)_2CH(NH_2)COOH$	178
脯氨酸	(吡咯烷环,N—H)—COOH	186
甘氨酸	$CH_2(NH_2)COOH$	219
丙氨酸	$CH_3CH(NH_2)COOH$	230
半胱氨酸	$[-SCH_2CH(NH_2)COOH]_2$	239
缬氨酸	$(CH_3)_2CHCH(NH_2)COOH$	271
正缬氨酸	$CH_3(CH_2)CH(NH_2)COOH$	337
异亮氨酸	$CH_3 \cdot CH_2CH(CH_3) \cdot CH(NH_2)COOH$	368
亮氨酸	$(CH_3)_2CHCH_2CH(NH_2)COOH$	400
酪氨酸	HO—(苯环)—$CH_2CH(NH_2)COOH$	490
苯丙氨酸	(苯环)—$CH_2CH(NH_2)COOH$	500
β-丙氨酸	$H_2N(CH_2)_2COOH$	517
赖氨酸	$H_2N(CH_2)_4CH(NH_2)COOH$	805
组氨酸	(咪唑环,N NH)—$CH_2 \cdot CH(NH_2)COOH$	848

续表

酸的名称	示性式	洗脱液体积/ml
色氨酸	(吲哚环)—$CH_2CH(NH_2)COOH$（N—H）	970
精氨酸	$H_2N—C(=NH)—NH(CH_2)_3CH(NH_2)COOH$	1167

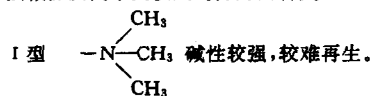
① 所用树脂为聚苯乙烯磺酸型树脂，交联度为 8%，颗粒直径≤50μm，柱直径 10mm，长 160cm。
② 洗脱在选定的钠离子浓度、pH 和温度下进行，用梯度洗脱法，起始洗脱液为柠檬酸钠-柠檬酸溶液（pH3.30，0.20mol·L^{-1}），然后加入 2.5mol·L^{-1} 乙酸钠溶液以提高其 pH。

四、再 生 剂

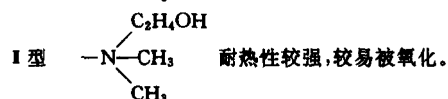
表 3-46 各类离子交换树脂转化成所需离子型式的再生剂

离子交换剂类型	所需离子型式	再生试剂（约 1mol·L^{-1}溶液）	所需量 n/mmol 再生试剂	所需量 n/mmol 离子交换剂
强酸性阳离子交换剂	H^+-型	HCl	3～5	1
	H^+-型	H_2SO_4(0.05mol·L^{-1})	1.5～2.5	1
	Na^+-型	NaCl	3～5	1
弱酸性阳离子交换剂	H^+-型	HCl	1.5～2	1
	H^+-型	H_2SO_4(0.05mol·L^{-1})	0.75～1	1
	Na^+-型	NaOH	1.5～2	1
强碱性阴离子交换剂①	OH^--型	NaOH	4～5	1
	Cl^--型	NaCl	4～5	1
Ⅰ型	Cl^--型	HCl	4～5	1
	SO_4^{2-}-型	Na_2SO_4(0.05mol·L^{-1})	2～2.5	1
	SO_4^{2-}-型	H_2SO_4(0.05mol·L^{-1})	4～5	1
强碱性阴离子交换剂 Ⅱ型	OH^--型	NaOH	3～4	1
弱碱性阴离子交换剂	游离碱	NaOH	1.5～2	1
	游离碱	氨水	1.5～2	1
	游离碱	Na_2CO_3(0.05mol·L^{-1})	1.5～2	1
	Cl^--型	HCl	1.5～2	1
	SO_4^{2-}-型	H_2SO_4(0.05mol·L^{-1})	1.5～2	1

① 强碱性阴离子交换剂可分为两种类型：



Ⅰ型 $—N(CH_3)_3$ 碱性较强，较难再生。



Ⅱ型 $—N(C_2H_4OH)(CH_3)_2$ 耐热性较强，较易被氧化。

第四节 离子交换分离法的应用

本节所举离子交换分离法的应用，分无机物和有机物两大部分。表 3-47 为元素和离子的离子交换分离法，表 3-48 为一些有机物的离子交换分离法。重点为无机物，至于有机物仅按有关类别列出一些最常用的例子。

一、元素和离子的离子交换分离法

表 3-47 按元素符号的英文字母次序排列。但“碱金属”排在“Li”后，“碱土金属”排在“Be”后，“镧系元素”排在最后。

查阅法举例如下：

被分离元素	从下列物质中分离	交换剂	洗脱液	洗脱次序	备　注
(1) Cs	Na,Rb	C(酚型)	0.5mol·L^{-1}NaOH	Rb	
			6mol·L^{-1}HCl	Cs	
(2) In	Zn,Pb,Ga	C	HCl-丙酮	In,Zn,Pb,Na	从 HNO_3 溶液中分离
(3) Fe,Ti,V	相互分离	A	HCl	Fe(1mol·L^{-1}),Ti(9mol·L^{-1}) V(12mol·L^{-1})	

(1) Cs 与 Na、Rb 分离，用酚型的阳离子交换树脂。用 0.5mol·L^{-1} NaOH 溶液洗脱时，仅洗脱Rb，然后再用 6mol·L^{-1}HCl 洗脱 Cs。

(2) 用阳离子交换树脂从 HNO_3 溶液中将 In 与 Zn、Pb、Ga 分离，用 HCl-丙酮为洗脱液，洗脱顺序为 In，Zn，Pb，Na。

(3) 用阴离子交换树脂将 Fe、Ti、V 相互分离，洗脱液都是盐酸，但用 1mol·L^{-1}HCl 洗 Fe，9mol·L^{-1}HCl 洗 Ti，12mol·L^{-1}HCl 洗 V。

为简化计，除需特殊注明的变价外，其余元素的价态均未标出。

表 3-47　元素和离子的离子交换分离法

表中所用符号的意义为：

- A　阴离子交换树脂
- AMP　12-磷钼酸铵
- C　阳离子交换树脂
- CDTA　1,2-环己二胺四乙酸
- I　无机离子交换剂
- Cell　纤维素或以纤维素为基础的交换剂
- Chel　螯合树脂或特种树脂
- L　液体离子交换剂
- NTA　氨三乙酸
- P　离子交换纸(AP 为阴离子交换纸，IP 为无机离子交换纸)
- T　薄层层析
- Sephadex　葡聚糖凝胶

被分离元素	从下列物质中分离	交换剂	洗　脱　液	洗脱次序	备　注
Ac^{3+}	Th,Bi,Pb	A	HCl+丙酮	Ac 最后	
	其他组分	A	HNO_3+HCl	Ac 最先	在尿中
Ag	Au^{3+}	A(ZrO_2)	2mol·L^{-1}HCl	Au 先	
	Co^{3+}	C	3mol·$L^{-1}HNO_3$	Ag	先将 Co(Ⅱ)用 H_2O_2 氧化，然后用 EDTA 洗 Co
	其他组分	A	硫脲		在海水中，从 SCN^-溶液中分离
	其他组分	I		Ag 被吸着	亚铁氰化物交换剂
	Pd	A	HBr+Br_2	Ag,Pd	
	天然水	C	NH_4SCN		从 HHAc 介质中分离
	Hg,Cu,Ni	C	EDTA	Ag 被吸着	用 HNO_3 洗脱
	Cd	Cell	$Na_2S_2O_3$	Ag,Cd	
	Mg	C	HCl,丙酮	Ag,Mg	
	Cu 等	氧化还原	KNO_3	Ag 吸着	Ag 被还原
	Pb	C	二乙醇胺	Ag,Pb	用 HCl 洗 Pb
	其他组分	C	SCN+丙酮	Ag	在水中
		A	HNO_3+丙酮	Ag	
	Pd	Chel	HNO_3	Ag	
	其他元素	叶绿素	HNO_3	Ag	
Ag^+,	Cu,Fe,Zn	A	2mol·L^{-1} NaCN	Fe,Cu,Zn	
Au^+			HCl+甲醇	Ag,Au	
Al	Nb,Ta	A	5mol·L^{-1}HF+1mol·$L^{-1}HNO_3$	Al 通过	
	Fe,Ti	Chel	H_2SO_4	Al 通过	用于提纯 Al
	其他组分	C	HCl	Al 通过	用非水溶剂；在钢中
	Fe,Ti,Ca	A,C	HF,HCl	Al,Ti,Fe	
	Ti	C	H_2O_2,HCl	Al,Ti	在钢中
	Ga,In	Cell	乙酸盐	Al	

续表

被分离元素	从下列物质中分离	交换剂	洗脱液	洗脱次序	备注
Al	Ga,In,Tl	A	12mol·L^{-1}HCl	Al,In	
			1mol·L^{-1}HCl	Ga	
			4mol·$L^{-1}$$HClO_4$	Tl^{3+}	
	Ni	C	0.06mol·L^{-1}HCl+0.8mol·L^{-1}HF	Al	
	Ti,Zr	A	0.06mol·L^{-1}HCl+0.08mol·L^{-1}HF		
Al,Ga	In,Tl,As	C	HCl+丙酮	Tl,In,Ga,Al	在半导体中
Al,Fe,Ti	Ca,Mg	C,A	丙二酸盐		Al被C吸着,不被A吸着
Al,Ca,Mg	其他元素	A	10mol·L^{-1}HCl	Al,Ca,Mg	在矿物和炉渣中,其他元素不被洗脱
Am	Cm,Pu	A	HNO_3	Pu被吸着	在CH_3OH中
	Cm	I	NaAc	Am,Cm	用磷酸锆交换剂
	Eu等	A	HCl	Eu,Am	
	Cm	I	HNO_3	Am^{5+},Cm^{3+}	
As	Co,Cu,Fe	C	0.3mol·L^{-1}HCl+SO_2	As	以H_3AsO_3形式洗脱
	Cu,Zn	A	HCl+H_2O	As,Cu	在牛奶中
	Bi,Sb	A	HCl+$HClO_4$	As,Bi,Sb	自动化
	其他组分	I	—	As通过	选择性好
	Sn,Sb	A	NH_4SCN	As,Sb,Sn	在岩石中
	痕量杂质	C		AsO_4^{3-}通过	
As^{3+},Bi^{3+},Sb^{3+}	相互分离	A	2mol·L^{-1}HCl	As	
			0.3mol·L^{-1}HCl+1mol·L^{-1}HF	Sb	
			1mol·$L^{-1}$$NH_4Cl$+1mol·$L^{-1}$$NH_4F$	Bi	
As^{5+},Sb^{5+},Sn^{4+}	相互分离	A	KOH	Sn(0.5mol·L^{-1});As(2mol·L^{-1});Sb(3.5mol·L^{-1})	以硫代酸阴离子被吸着
As,V	有机化合物	A	乙酸盐	As,V	
AsO_4^{3-}	P,Si	A	氨水,$NaNO_2$	Si,P,As	在钢中
As,Ga	B,Si	A	HF	As,Ga,Si	
Au	其他元素	L	HNO_3	Au	在冰铜中
	Zn	A	HCl	Au被吸着	
	其他元素	Cell	HAc	Cu,Au,Pd	
	其他元素	Chel	硫脲	Au	自乙酸乙酯中分离
	水	Chel	丙酮	Au	用聚氨基甲酸乙酯
	其他元素	A	HBr+丙酮	Au,Pd,Pt,Rh	
	其他元素	A	HCl+HNO_3	Au被吸着	
	Pt	A	HCl+丙酮	Au,Pt	
	其他元素	A	HCl+TBP	Au	结合溶剂萃取
	其他元素	A	硫脲	Au	自HCl溶液中分离
	其他元素	Chel	—	Au被吸着	
	其他	AP	HCl	Au被吸着	
	其他	C	HCl	Au被吸着	用羧酸树脂
	其他	A	$HClO_4$+HNO_3	Au被吸着	
	其他元素	C	HCl	置换Au	
			HBr	Au被吸着	
		A	HNO_3+丙酮	Au	
	天然水	Chel	—	痕量富集	
	Pt	C	HBr	Au被吸着	
B	玻璃	Chel	NaOH		以BF_4^-形式测定
	硼化钛	C	H_2O	B	
	硼化钼	A	HCl	B	
	阳离子	C	HCl	B	在岩石中

续表

被分离元素	从下列物质中分离	交换剂	洗脱液	洗脱次序	备注
B	其他成分	A	HF,NaOH	—	从土壤和水中;选择性交换
	HF	A	HCl	B	以 HBF_4 被洗脱
	阳离子	C	HCl	B	在岩石中,与阳离子分离
	其他元素	Chel	NaOH	B 被吸着	用特种树脂
	HCl,金属	C+A		H_3BO_3 通过	
	Ti	C	稀 $HCl+HNO_3$	B	以 H_3BO_3 形式被洗脱
B,Si	GaAs	A	HF	B,Si 被吸着	
Ba	Sr,Ca	C	HCl	Ba	用混合溶剂
	Cs	I	HCl	Cs 先洗脱	
	Cs	C(磷酸锆)	$1mol \cdot L^{-1}HCl$ $1mol \cdot L^{-1}NH_4Cl$	Ba Cs	
	La	A	$0.1mol \cdot L^{-1}$柠檬酸盐,pH 为 2.5 $1mol \cdot L^{-1}HCl$	Ba La	
Ba,Ca,Mg,Sr	相互分离	A	$0.5mol \cdot L^{-1}$柠檬酸铵 pH 为 7.5 柠檬酸	Ba,Sr,Ca Mg	
Ba,Ca,Ra,Sr	相互分离	C(钼酸锆)	$NH_4Cl+HCl$(用浓度递增法)	Ca 最先,Ra 最后	
Be	Al	A	$1mol \cdot L^{-1}HF+0.01mol \cdot L^{-1}HCl$ $1mol \cdot L^{-1}HCl$	Al Be	
	Al,Ca,Sr	C(膦酸盐)	$1mol \cdot L^{-1}HNO_3$	Be	先用 EDTA 洗其他阳离子
	Al,Fe,Sr	C	$1.2mol \cdot L^{-1}HNO_3$	Be 最先	
	Ca,UO_2^{2+}	C	磺基水杨酸 pH 为 4	Be	
	Mg,Ca,Zn	C	HCl+丙酮	Zn,Be,Mg	
	Mg,Ca,Zn	C	NaF	Be 先	
	Cu,Pe,Zn	C	NH_4SCN	Cu,Fe,Be	
	其他元素	A,C	酸	Be	用有机溶剂
	Al,Fe,U	A	EDTA	Be 先	
	Fe,Al,等	A	$(NH_4)_2CO_3$	Be 先	
	Al	Chel	乙酸盐	Al 先	用特种树脂
	其他元素	Chel	—	Be 吸着	用特种树脂
	其他元素	C		Be 最先	用乙醇水溶液
	其他元素	A	NaF	Al,Be	
Be,Al,Ti	Mg,Ca	A	—	Be 被吸着	从陨石分离
碱土金属	相互分离	C	丙二酸	Be,Mg,Ca	
Bi	Fe,Cu	C	缓冲液	Bi,Fe 被吸着	2 价离子被洗脱
	Te	A	{HCl {硫脲	Te,Bi Bi	
	其他组分	A	{HCl {H_2SO_4	其他组分 Bi	}在钢中
	其他元素	C	HBr	Hg,Bi,Sb	
	In,Fe,Zn	C	$HClO_4$+二噁烷	Bi	
Bi	U,Th,Mo	Cell	HCl	U,Th,Bi	用有机溶剂
	Cu 等	C	甲酸	Bi,Cu	
	其他组分	A	{HCl {H_2SO_4	Bi 吸着 Bi	在岩石中
	Pb 等	C	CHI 等	Pt,Bi,Pb	在合金中
	Pb,Fe	C	EDTA	Bi 被吸着	痕量
	W,Pb,Bi,Nb,Ta 等	A	1:5HF	Bi	
Bi,Th,U	相互分离	A	HCl	Th($5mol \cdot L^{-1}$) U($0.2mol \cdot L^{-1}$)	Bi 不被洗脱
Bk^{4+}	Pu,Cs,Ce	I(ZrPSi)	HNO_3	Bk^{4+}	
	Ce,Cm,Eu	A	HNO_3	Bk^{4+},Ce	
Br	水	Ap	pH 为 4	Br 被吸着	
Br,I	其他组分	A	$NaNO_3$	Cl^-,Br^-,I^-	

续表

被分离元素	从下列物质中分离	交换剂	洗脱液	洗脱次序	备注
BrO_4^-	ClO_4^-,BrO_3^-	AP		BrO_4^-,ClO_4^-,IO_4^-	
Br,Cl,I	相互分离	A	$NaNO_3$	Cl^-(0.5mol·L^{-1}) Br 和 I^-(2mol·L^{-1})	
Ca	其他组分	C	NH_4Cl	Mo,Zr,Ca	在铜合金中
	PO_4^{3-}等	C	柠檬酸盐	Fe,K,Ca	微克级
	Mg,Al	C	HCl	Mg,Ca	用乙醇水溶液
Ca,Mg	多量 NaCl	Chel	HCl	Mg,Ca	
Ca,Sr	其他组分	C	EDTA,pH 为 8	Ca,Sr	在牛奶中
Ca,Mg	Sr,Ba	C	乙酸盐(或酒石酸盐)	Mg,Ca,Sr,Ba	
Ba,Ca,Sr	相互分离	I	HCl,CDTA	Ca,Sr,Ba	用 HCl 洗脱时,Sr 最先被洗脱出
	相互分离	A	硝酸盐	Ca 最先	用混合溶剂
	相互分离	C	HCl	Ca 最先	在海水中
	相互分离	T	$HClO_4$	Ca 最先	
Cd	Zn	C	乙醇+HCl	Cd,Zn	用泡沫树脂
	其他元素	A	HNO_3	Cd 最后	微量
	其他元素	A	H_2O	Cd	在海水中
	水,Zn	A	HCl	Zn,Cd	从 HBr 溶液分离
	Zn,Ca,Al	I(Tise)	1mol·L^{-1}HCl	Zn,Cd	Zn 还可用 HNO_3 洗脱
	Cu,Zn,Ag	A	HCl	Cu,Zn,Cd	
	Pb,Sn	A	HCl	Cd,Pb	在焊锡中
	In	A	0.2mol·L^{-1}HCl	In,Cd	
	Zn,Cu,Pb	C,A	$NaNO_2$,EtOH	Zn,Cd(在炭中)	
	Zn,Fe,Mg	C,A	KCl,CH_3OH	Cd	可用多种洗脱液
	其他元素	C	NaCl,HCl	Cd	
	U	A	HCl	Cd 被吸着	痕量 Cd 的分离
	Ag	A	HBr	Ag 先	
	其他元素	A	HCl,HBr	Cd	
	Mn,Fe,Cu	C	HCl	Cd	
	Cu,U,Zn	C	0.5mol·L^{-1}HCl	Cd	
	Zn	C	0.3mol·L^{-1}HI+ 0.15mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$	Cd	
Cd,Hg,Zn	相互分离	A	0.01mol·L^{-1}HCl HCl+硫脲	Zn,Cd Hg	在 25%甲醇溶液中分离
Ce	其他组分	A	HNO_3+N_2H_4	Zn	从 HNO_3-$KBrO_3$
	U	A	HCl	Ce 先	溶液中分离(在合金中)
Ce,Eu	其他组分	A	HNO_3	Eu,Ce	在岩石中
Ce^{3+},Zr	Th	C	4mol·L^{-1}HCl	Zr 最先	
Cl^-	I^-	A	KNO_2	Cl 通过	I^-过量
	含氧阴离子	A	$KHCO_3$ BF_4^-	ClO_2^-,Cl^-,ClO_3^- ClO_4^-	
Co	其他组分	A	HCl	Co	从 KSCN 溶液分离
	U,Zn,Cd	A	HCl	Co	从 KSCN 溶液分离
	其他组分	A	HCl	Ni,Co,Fe	在合金钢中
	Ni,Cr,Cu	A	$HClO_4$	Co 最后	
	Ni	C	乙酸盐	Co,Ni	
	Ni	C	HCl,DMSO	Co,Ni	
	Ni,V	A	KSCN	Co	Sc,Ti,Th 也分离
	其他组分	A	HCl,HF	Co	在陨石中,从丙酮水溶液中分离
	其他组分	A	HCl	Mn,Co,Fe,Cu	在锰矿中
	其他元素	Chel	HCl	Co	在海水中
	其他组分	A	HCl	Al,Co	在铝合金中
	Cu 等	Cell		Co 吸着	在混合溶剂
	Zr	A	HCl	ZrF_6^{2-}(9mol·L^{-1}) Co(4mol·L^{-1})	

续表

被分离元素	从下列物质中分离	交换剂	洗脱液	洗脱次序	备注
Co	MnO_2	A	HCl,丙醇	Ni,Mn,Fe,Co	
Co,Ni	U,Mn,y	A	HNO_3,CH_3OH	Co 和 Ni 首先	
Co,Ni Fe Zn	相互分离	A	HCl……… HNO_3………	Ni(9mol·L^{-1}) Co(4mol·L^{-1}) Fe(0.5mol·L^{-1}) Zn	
Co,Fe	其他组分	A	HCl	Co,Cu,Fe,Zn	在岩石中
Cr	Al,Fe	C	草酸盐	(Al,Fe),Cr	
	Mn,Co,Ni	C	H_2SO_4	Cr 先	
	Ta,Nb,W 等	A	HF,HCl	Cr 最后	
	Mn,Sc,V	A	EDTA,pH 为 9	Cr 先	
	Al,Fe	C	EDTA	Cr 被吸着	
	其他元素	A	$NaHCO_3$ 或 Na_2SO_3	Cr	
	其他元素	A	SCN^-	Cr 被吸着	
	其他组分	A	$NaClO_4$	Cr	在钢中
Cr,Mo,V	相互分离及与 Fe 分离	A	0.6mol·L^{-1}NaOH	V	Fe 与甘露醇络合
			8mol·L^{-1}HCl	Cr	
			1mol·L^{-1}HCl	Mo	
CrO_4^{2-}	Al	A	Na_2CO_3 NaOH	CrO_4^{2-} Al	
Cs	K,Rb 等	I	0.5mol·$L^{-1}NH_4NO_3$ +0.2mol·$L^{-1}HNO_3$	K	在卤水或矿石中;用磷钨酸铵交换剂
			1mol·$L^{-1}NH_4NO_3$	Rb	
			6mol·$L^{-1}NH_4NO_3$	Cs	
	其他元素	I		Cs 被吸着	用 MoP-硅胶交换剂
	其他元素	I		Cs 被吸着	在海水和土壤中
	Na,Ba,Y	C	HCl,EDTA	Cs	二元分离
	Na,Ca,Sr	I	NH_4NO_3,HNO_3	Cs 通过	用 SnO_2 交换剂
	Na,K	I	非水溶剂	Cs 被吸着	
	Ca,Y	A	草酸盐	Cs,Ca	
	Ba,Ca,Sr	C	0.5mol·$L^{-1}NH_4Cl$	Cs	Na^{22}也被洗脱
	Na	I	1mol·L^{-1}NaOH	Cs 先	用 ZrO_2 交换剂
	Na,Rb	C(酚型)	0.5mol·L^{-1}NaOH	Rb	
			6mol·L^{-1}HCl	Cs	
Cs 及其他碱金属	相互分离	I	NH_4Cl	Li(0.05mol·L^{-1}) Na(0.1mol·L^{-1}) K(0.3mol·L^{-1}) Rb(0.75mol·L^{-1}) Cs(4.5mol·L^{-1})	用钨酸锆交换剂
	碱土金属		1mol·$L^{-1}NH_4Cl$	碱金属	用磷酸锆交换剂
			1mol·L^{-1}HCl	碱土金属	
Cu	AsO_4^{3-},CrO_4^{2-}	C(羧酸型)	2mol·L^{-1}HCl	Cu	先用氨水洗 CrO_4^{2-}
	Cu,Co,Fe	A	HCl	Cu(1.2mol·L^{-1}),其他离子(4mol·L^{-1})	测定食品中的 Cu 及某些 Fe 的沾污
	Co 等	A	乙酸盐	Cu 被吸着	电镀液中的 Cu
	Co	A	LiCl	Cu	
	其他元素	A	丙二酸盐	Cu 被吸着	
	其他元素	C	酒石酸盐	Cu,Zn,Ni,Pb	
	Ga,U,Co	C	HBr	Ga,Cu,Co	加丙酮
	Ca,Mn,Cd,Zn	C	HCl+DMSO	Cu	
	其他元素	Chel	HCl 等	Cu	痕量富集
	其他组分	Chel	HNO_3,H_2SO_4	Cu	在海水中
	其他组分	A	HNO_3	Cu	在海水中,在 HCl 溶液中分离
	其他元素	C	HCl+50%丙酮	Cu 最后	U 与 Cu 一起洗脱

续表

被分离元素	从下列物质中分离	交换剂	洗脱液	洗脱次序	备注
Cu	黄铜	AP	HCl	Cu	
	其他元素	C	$NH_2OH \cdot HCl$	Cu 先	
	Bi,Te	A	HNO_3	Cu 先	
	Zn	C	草酸盐,HCl	Cu,Zn	
	Fe,Cd,Co	Cell	HCl	Cu	
	Ni,Fe	I	HCl,HNO_3	Cu	用钼交换剂
	其他元素	C(弱酸)	—	Cu 被吸着	
	其他元素	Chel	乙酸盐	Cu 被吸着	
	Ni	A		Cu 被吸着	加乙二胺
	Ni	I		Cu 被吸着	
	Zn	C	吡啶,三乙醇胺	因洗脱液不同而异	用吡啶时,Zn 先洗脱
	Zn,Ni	C	乙醇胺	Cu 最先	
			乙酸盐	Cu 最先	
	Zn 等	I	硫酸盐	Cu 最后	
Cu,Mn	Ca 盐	C(羧酸型)		Cu 被吸着	
Cu,Fe	Al 合金中其他组分	C	HBr	Cu,Fe	
F	H_3PO_4	A	NaOH	F	
	其他元素	A	NaOH	F	
	其他元素	I	HCl	F 被吸着	用 Sb_2O_5 交换剂
	饮水	A	KCl	F,PO_4^{-3},SO_4^{-2}	
	其他组分	A	NH_4Cl		刻蚀溶液中;亦测定硫酸盐
	其他组分	A	KCl	PO_4^{3-},PO_3F^{2-}	在牙粉中,以磷氟酸盐而分离
	PO_4^{3-}	A	$0.5mol \cdot L^{-1}NaOH$	F	
F,Cl,Br,I	相互分离	A	KOH	F,Cl,Br,I	
Fe	许多元素	A	HCl	Fe 被吸着	用混合溶剂
	许多元素	I		Fe 被吸着	用钼酸盐交换剂
	其他组分	Chel		Fe 被吸着	在水中
	其他组分	C	氨水		在水中(以亚铁氰化物存在)
	Ni	C	H_3PO_4+HCl	Fe,Ni	
	各种元素	A,C	$HClO_4$,H_2SO_4		分离液中加醇
	浓缩的 NaCl 溶液	Chel		Fe 被吸着	
	Al	A	硫酸盐	Al,Fe	以硫酸盐络合物形式分离
	其他组分	A	HCl	Fe 最后	高压色谱
	Co,Ni,Zn	A	HCl,$NiCl_2$	Fe 被吸着	Ni 和 Co 的提纯
Fe,Co	$ZnSO_4$ 溶液	A	HCl	Fe,Co,Zn	在电镀溶液中
Fe,Ni	Cu,Ca,Al	A	HCl,H_2SO_4	Ni,Fe	以 7-碘-8 羟基喹啉-5-磺酸络合物形式吸着
Fe^{2+}	Fe^{3+}	A	柠檬酸盐	Fe^{2+};Fe^{3+}	
Fe,Ti,V	相互分离	A	HCl	V^{4+}($12mol \cdot L^{-1}$)	
				Ti($9mol \cdot L^{-1}$)	
				Fe($1mol \cdot L^{-1}$)	
Ga	In,Fe,Pb	A	Na_2CO_3	Ga,In,Fe,Pb	
	In,Tl	A	HBr	Ca,In,Tl	
	In,Tl	特种	HCl	In,Ga,Tl	用特种树脂
	其他组分	A,C	H_2SO_4	Ga	从丙酮水溶液中分离
	Al,In,Fe	A	Na_2CO_3	Al,Ga,In	Cd,Pb 也被分离
	其他组分	A	HCl	Ga 被吸着	在生物材料中
	其他组分	A,C	HCl	Fe,Ga	在陨石中
	其他元素	C	HCl-二噁烷	Ga	二噁烷的浓度为主要因素
	Al	A,C	KSCN,HCl	Ga,Al	
	Al,In,Fe	I	H_2O,HNO_3	Al,In,Fe,Ga	
	Fe,Al,In,Zn	A	碳酸盐	Al,In,Ga,Fe	
	Fe	A	HCl,H_2SO_4	Fe^{2+},Ga	
	In,Al	A	KI,$(NH_4)_2SO_4$	Ga,In,Al	

续表

被分离元素	从下列物质中分离	交换剂	洗脱液	洗脱次序	备注
Ga	In,Tl	C	HNO_3,CH_3OH	Tl,In,Ga	
Ga,Al	V,Fe	A	HCl,NaOH	用 NaOH 洗 Ga	
Ga,In	Cu,Fe,Pb,Sb	C	HCl	In(0.4mol·L^{-1})其他金属(1.3mol·L^{-1})	Ga 不被洗脱
Ge	其他组分	C+A	稀酸(pH 为 2)	Ge	用混合树脂;在煤中
	其他元素	A	稀 HCl	Ge	$GeCl_4$ 以蒸气形式被吸着
	As	C	pH 为 6	Ge	
	各种元素	A	HCl+乙二醇	Ge	结合 TBP 萃取
	Fe,Al	A(弱碱) C	HCl	Ge 通过	在煤中
	Fe,Al	A	HCl	蒸馏出 $GeCl_4$	
	许多元素	A	NaOH	Ge	
Hf	Zr	C	0.15mol·$L^{-1}H_2SO_4$+0.18mol·L^{-1} $HClO_4$	Zr(先)	从 H_2SO_4-$HClO_4$ 介质中分离
			4mol·$L^{-1}HNO_3$,(2～6)mol·L^{-1} HCl 或 2%$H_2C_2O_4$	Hf	
	Sc	A	H_2SO_4	Sc,Hf	用 0.2mol·L^{-1}酸洗 Hf
Hf,Ta	其他组分	A	HF+HCl	Hf 和 Ta 最后	在硅酸盐中
Hg	有机汞离子	C,I	$HClO_4$	Hg	
	Zn 等	A,C	HNO_3,NH_4Ac	Zn,Hg	用混合溶剂
	其他元素	Chel		Hg 被吸着	甲基汞也被分离
	其他元素	I		Hg 被吸着	
	其他元素	AP	HCl	Hg 被吸着	
	其他元素	Cell	NH_4SCN	Hg 被吸着	
	甲基汞等	I	磷酸盐	甲基汞先洗脱,Hg 用双硫腙洗脱	
I^-	含碘蛋白质	A		无机 I^- 被吸着	
	硒基体	C	H_2SO_4	I^-	催化法
	其他组分	A		I^-被吸着	在水中
In	Sn	L	HCl+$HClO_4$	In,Sn	用 N_2H_4 洗 Sn
	Sb	L	HCl	In,Sb	用硫脲洗 Sb
	其他元素	A	酒石酸盐	In	
	Zn,Pb,Ga	C	HCl+丙酮	In,Zn,Pb,Ga	从 HNO_3 介质分离
	其他元素	A	H_2SO_4+CH_3OH 或丙酮	In	
	其他元素	A	HCl	Tl,In,Th	从丙二酸介质分离
	其他元素	C	HCl	In,Cr,Ga	从 NH_3 水介质中分离
	U,Mo 等	A	H_2SO_4+H_2O_2 或 HCl	In,U,Mo	
	Tl,Al	C	HCl+丙酮	Tl,In	逐次增加 HCl 浓度
	海水	Chel,A		In 被吸着	结合溶剂萃取
	Sb,Ag,Cd	C	Hf,HCl	Sb,As,In,Ag	
	Cd,Al	A	EDTA	Cd,In	
	其他元素	C	HCl	Sn,In,Fe	锗中的痕量 In
	Sn	Chel	HCl	In,Sn	
	Zn	C	$HClO_4$	In	
	Ag	A	4mol·L^{-1}KCN 1mol·L^{-1}HCl	Ag In	
	Cd,Sn	A	1mol·L^{-1}HCl	In	
Ir	Pt,Pd	A	HCl	Ir,Pd,Pt	Pd,Pt 可用硫脲洗脱
	Pd	C	NH_3+NH_4Cl	Ir	
	Pt	A	9mol·L^{-1}HCl 7mol·$L^{-1}HClO_4$	Ir Pt	
	Rh	C	硫脲	Ir	

续表

被分离元素	从下列物质中分离	交换剂	洗脱液	洗脱次序	备注
Ir	常用金属	A		Ir 被吸着	(用 H_2SO_4-$HClO_4$ 破坏树脂后测定)
Ir,Pt,Au	其他元素	A	HCl,硫脲	Ir,Au,Pt	在陨石中
K,Na	其他元素	C	HNO_3	Li,Na,K	在岩石中
K,NH_4^+	Pu	A	HCl	Pu 被吸着	
K,Li,Na	Ca	A(Ⅰ型)	60%EtOH		用 EDTA 型树脂
K,Na	其他组分	C	0.12mol·L^{-1}HCl	K 和 Na	在硅酸岩中
Li	Na,Be	C	HNO_3	Li 先	从 80%CH_3OH 中分离
	其他元素	C		Li 被吸着	在盐水中;用特种树脂
	Ca	C	CH_3OH+HCl	Li 先	在碱性岩中
	Na	I		Li 被吸着	
	Na,K	C	EtOH+HCl	Li 先	
碱金属	相互分离,Ca,Sr,Ba	I(Zrp)	NH_4Cl	Li 最先	自动化
	相互分离	C	HCl	Li 最先	
	二价和三价元素	I(Crp)		Li,Cs 被吸着	
	相互分离	I	HCl	Na,K,Rb,Cs	
	相互分离	C	HCl+EtOH	Na,K,Rb,Cs	碱土金属亦被分离
	相互分离	Chel	H_2O	因条件而异	用王冠醚树脂
	碱土金属	C	HNO_3	Li 最先	
	相互分离	C	HCl	Li 最先	用酚醛树脂
	相互分离	C	HCl 的乙醇溶液		
		C,L	NH_4Cl		用钨酸锆,钼酸锆
	相互分离	I(Sb_2O_5)	HNO_3+NH_4NO_3	Li 最先	
	相互分离及与 Ca,Sr,Ba 分离	I	NH_4Cl	Li 最先	自动化
Lu,Yb,Tb	Sc 等	A	HNO_3+CH_3OH	Sc,Lu,Yb,Tb	
Mg	Ca	C	HCl+二噁烷	Mg,Ca	
	其他组分	C	HCl	Na,Mg	在生物试样中,$Mg(OH)_2$ 沉淀
Mg,Ca	Sr,Ba	C	乙酸盐	Mg,Ca,Sr,Ba	也可用酒石酸盐为洗脱剂
	相互分离	C	非水溶剂+DMSO	Ca,Mg	
	Pb,Ca,Al,Fe	C	乙酸盐,EDTA	Pb,Cu,Al 先	
	Fe,Al,Ti	Chel	三乙醇胺	Mg,Ca 被吸着	
Mn	Fe,Cu,Zn	C	Cl+SCN	Zn,Ca,Mn,Fe	
	Ta,Nb	C	HCl	Mn	
	Ni,Cd 等	A	HAc+HCl	Ni,Mn,Cd	用逐渐降低 HAc 浓度法洗脱
	Fe	A	HCl	Mn,Fe	预先经放射性照射
	Sr,Mg	C	柠檬酸盐	Mn,Mg,Sr	pH=3～7
	其他元素	C	HCl+丙酮	Mn 最后	痕量 Mn
	Cu,Cr,Mo	A,C	HNO_3·HCl	Mn 最后(在 C 交换剂上)	Mn 被氧化还原
	Zn	A	草酸盐	Zn,Mn	
	Mg 及其他许多元素	C	HCl	Mn 最先	从 90%丙酮溶液中分离
Mn,Re,Tc	相互分离	A	0.1mol·L^{-1}HCl	Mn	
			0.1mol·L^{-1}HCl+SCN	Re	
			0.4mol·$L^{-1}$$HNO_3$	Tc	
Mo	其他组分	A	NaOH+NaCl	Mo	在海水中
	其他元素	Chel	$(NH_4)_2CO_3$	Mo 最先	在海水中选择性好
	W,Nb,Fe	A	HF,然后 HNO_3	Fe,W,Mo	在合金中
	其他元素	A,C	各种洗脱液		
	湖水的其他组分	Chel		Mo 被吸着	在湖水中,结合溶剂萃取
	核分裂产物	A	HCl,HF	用 1mol·L^{-1} HCl 洗脱	与 Np,Zr,Nb 分离
	Fe 等	C,A		Fe,Mo	用阴离子树脂时,用 H_2SO_4-H_2O_2 洗

续表

被分离元素	从下列物质中分离	交换剂	洗脱液	洗脱次序	备注
Mo	其他元素	A	NaF	Mo 被吸着	
	其他元素	C,A	HF	Mo 被吸着	W 和 Sn 也分离
	Cr	A		Cr 被吸着	
	V	A	HCl	V,Mo	
	Re	A (ClO_4 型)	{$1mol \cdot L^{-1}$草酸钾 {$1mol \cdot L^{-1}HClO_4$	Mo Re	
Mo,W	其他元素	Chel	pH 为 9	Mo,W 通过	
	其他组分	A	{硫酸盐 {NaOH+NaCl	其他元素(先) Mo,W	在岩石中
	其他组分	A,Cell	NH_4SCN	Mo 被吸着	Mo,W 在 Cell 上分离
	其他组分	Chel	NH_3	V,Mo,W	从 pH5 的溶液中分离
Mo,Tc	其他	C,A	多种洗脱液	Mo,Tc 吸着	
Mo,Nb,Ta,Ti,W	相互分离及与 Fe 分离	A	HF+HCl 混合物	Ti,W,Mo,Nb,Ta	
Mo,Nb,Ta,Ti,W,Zr	相互分离	A	$1.5mol \cdot L^{-1}HCl$+$0.5mol \cdot L^{-1}$草酸+H_2O_2+柠檬酸		
$N(NO_3^-)$	H_2SO_4	Sephadex	H_2O	H_2SO_4,HNO_3	在硝化混合液中
$N(NO_3^-)$	H_2O,有机氮	A(弱碱型)	$0.2mol \cdot L^{-1}NaCl$	NO_3^-	富集痕量 NO_3^-
$N(NO_2^-)$	NO_3^-	A	$HClO_4$	NO_2^-,NO_3^-	
$N(NH_3)$	尿素等	I,C	CsCl	NH_3	
N 阴离子	相互分离	A	Na_2SO_4,NaOH	NO_3^-最后	
$N(NO_2^-)$	NO_3^-	A	NaOH	NO_2^-,NO_3^-	
$N(NO_2^-)$	海水中其他组分	A	HAc	以偶氮染料形式被吸着	在海水中
Na	Mg	C	HCl	Na,Mg	
	其他组分	C,A	—	Na,K	在海水中
	其他元素	I	—	Na 最后	用锑酸盐交换剂
	Zn 等	I(Sb_2O_5)	HCl	Na 被吸着	
	酸,Zn,Se	I(Sb_2O_5)	—	Na 被吸着	在生物试样中
	其他组分	I(Sb_2O_5)	—	Na 被吸着	
	其他组分	C	—	Na 被吸着	在水中
	K	I	HCl	Na 先	
	Li,K,Cs			Na 被吸着	pH 为 4
	K,其他元素	I(Sb_2O_5)	HCl 等	Na 被吸着	
	其他元素	C(磺酸型)		Na 被吸着	
	碱金属	AMP+石棉	NH_4NO_3	Na 先	
Nb	其他组分	A	$2mol \cdot L^{-1}NH_4Cl$+$1mol \cdot L^{-1}HF$	Nb	在合金钢中
	Ta,Bi,Ti,Pb 等	A	$2mol \cdot L^{-1}HCl$+$1mol \cdot L^{-1}NH_4Cl$+$0.14mol \cdot L^{-1}HF$	Nb	
	Ti	I	NH_4F	Ti,Nb	Fe 被吸着
	Ti,V,W	A	NaF+HCl	Ti,V,W,Nb	Mo 亦分离
	Zr,Pa	A	HNO_3,HAc	Nb,Zr,Pa	
	其他组分	A	HF	Zr,W,Nb,Ta	在合金中
	Ti,Ta	A	HCl	Ta,Ti,Nb	从乙醇的水溶液中分离
	Ta	A	草酸	Nb	
		A	$3mol \cdot L^{-1}HCl$+$0.1mol \cdot L^{-1}HF$	Nb 先	用于分析痕量 Nb
		A	$9mol \cdot L^{-1}HCl$+$0.05mol \cdot L^{-1}HF$	Nb 先	钢等分析用
Nb,Zr	其他元素	I(TiP)	HNO_3	Zr,Nb 被吸着	
Nb,Ta	Zr 等	A	HCl+HF	Nb,Ta	有机溶剂
	其他元素	A	草酸盐	—	在矿石中

续表

被分离元素	从下列物质中分离	交换剂	洗脱液	洗脱次序	备注
Nb,Ta	Fe,Ti,V	A	NH_4Cl+HF	Nb(pH=0) Ta(pH=5)	其他元素用 HCl+HF 洗脱
Ni	U 等	C	HCl	U,Ni	从非水溶剂中分离
	Cu	I(SiO_2)	$CH_2CH_2+CH_3CN$	Ni,Cu	
	其他元素	C	HCl,丙酮	Ni,Th,Al 被吸着	
			丁二酮肟	Ni	
	其他元素	A	HCl	Ni 最先	(提纯 Ni)
	Be	C,A	HF,HCl	Ni,Be	在纯 BeO 中
	Fe,Zn	A	HCl	Ni	
	Zn,Mn	C	HCl	Ni	从混合溶剂中分离
	大量 Co	C	HCl	Ni 被吸着	从 90%丙酮溶液中分离
Ni,Pd	Zn,Cd,Co	Chel	NH_3,HCl	Ni,Pd,Cu 被吸着	用特殊树脂
Ni,Co	Mn,Zn	A	HCl		从 60%甲醇溶液中分离
Np	Pu,U	C	HBr	Np,U,Pu	
	Pu,U	A	HNO_3,HCl	Pu,U,Np	Np 的提纯
	U,Th	A	$N(CH_3)_4OH$	Np 通过	加柠檬酸盐
	U,Th,Pu	I	HNO_3	U,Th,Np^{4+}	
	U,La	A	HCl	Nb 最先	用两个交换柱
Np,Pu	其他组分	A	HCl	Np	在沥青铀矿中
	其他元素	A	HNO_3	Pu,Np	
	核分裂物	A	HCl	Pu,Np,U	
P	聚磷酸盐,含氧阴离子分离	A	KCl	P	分离自动化
磷酸盐	相互分离	A	KCl		环状多聚磷酸盐
	其他	I(水化 SnO_2)	—	H_3PO_4 强烈被吸着	
	硅酸盐	A			在水中
	相互分离	F	吡啶+乙酸乙酯		正磷酸盐
	多聚磷酸盐	A	KCl		
	多聚磷酸盐	T	LiCl		
多聚磷酸盐	其他多聚磷酸盐	A	KCl,pH 为 5		多聚磷酸盐
Pa	Nb 其他	A	HF	Si,Pu,Nb	
	Ac,Nb,Pu	A	HCl+HF	Pa	
	Th	A	HF,H_2SO_4	Th,Pa	
	其他元素	Chel	$H_2SO_4+H_2C_2O_4$	Pa	
Pa,Th	相互分离	A	$10mol \cdot L^{-1}HCl$	Th	
U			$9mol \cdot L^{-1}HCl+1mol \cdot L^{-1}HF$	Pa	
			$0.1mol \cdot L^{-1}HCl$	U	
Pb	其他组分	A	$12mol \cdot L^{-1}HCl$	Pb	在钢中
	其他组分	A	$10mol \cdot L^{-1}HCl$	Po	自动化
	其他组分	A	H_2O	Pb	生物试样中;从盐酸介质中分离
	Fe	A	HCl,HBr	Fe,Pb	在陨石中
	Zn,Cu	A	HCl,HNO_3	Cu,Pb,Zn	
	Zn,Mn,Cr	I	HNO_3,NH_4NO_3	Zn,Mo,Pb,Cr	
	Bi	A	HCl	Pb,Bi	
	其他元素	A	NaCl	Pb 被吸着	在矿石中
	其他元素	I		Pb 被吸着	
	Cu,Zn,U,Th	A	HCl	Pb 被吸着	在岩石中
	Bi,Fe	A	$8mol \cdot L^{-1}HCl$	Pb	
			$0.5mol \cdot L^{-1}HCl$	Fe	
			$1mol \cdot L^{-1}H_2SO_4$(或 HNO_3)	Bi	
	Cd,Cu,Zn	C	$1mol \cdot L^{-1}HNO_3$	Pb	
			氨+酒石酸铵	其他元素	
Pb,Sn	Cu,Sb	A	$7mol \cdot L^{-1}HCl$	Pb	

续表

被分离元素	从下列物质中分离	交换剂	洗脱液	洗脱次序	备注
Pb,Sn			1.5mol·L^{-1}HCl	Cu	
			HF+HCl	Sb	
			6mol·L^{-1}NaOH (或 HF+HCl)	Sn	
	Cr,Mo,Bi 等	A	HCl	Fe,Zn,Pb	在合金钢中;Cr,Mo,Bi 分离
Pd	Pt,Ir	C	HCl	Pd	
Pd,Ir,Ag	Pt	A	HCl	Ir,Ag,Pd	
Pd,Rh,Pt	其他	C	HCl,HNO_3	Pt 被吸着	Au 亦分离
Pt	Ni,Fe,Cu	A	硫脲	Pt 通过	
Pt,Pd	许多元素	Cell	硫脲		
铂金属	常用金属	C	HCl	Pt 先	
	Mn 粒	A	硫脲+HCl	Pd,Au,Ir	
	许多元素	A	HCl	pt,Au,Pd	从混合溶剂中分离
Pu	U,Nd,Am	A	HCl	Pu 先	
	Np	I	HNO_3	Pu	
	Am,Th,U	A	HCl+HBr	Pu	
	其他组分	AP	N_2H_4·HCl+HCl		在尿中;从 HNO_3 溶液中分离
	其他元素	A	HNO_3		
	其他组分	A	HCl,HNO_3,HF	Pu 吸着	从 HNO_3 溶液中分离(在土壤中)
	Th	A	12mol·L^{-1}HCl	Th 通过	
	Zr,Nb	I	HNO_3,抗坏血酸	Pu 通过	还原成 Pu^{3+}
	其他组分	C	HNO_3	Pu 被吸着	在土壤中
	氧化态不同	C	HCl		Am,Eu,Pr 也分离
Pu,Np	其他元素	A	HNO_3	Pu,Np	
Ra	Ca,Pb	A,C	HCl	Ra	在海水中
Ra,Sr	Pb 等	C	乳酸盐	Ca,Sr,Ra	
			乙酸盐	Pb	
Rb	Sr	I	HCl	Sr 先	痕量 Rb
	Cs	C(磷酸锆)	0.1mol·$L^{-1}NH_4NO_3$	Rb	
			饱和 NH_4NO_3+0.1 mol·$L^{-1}HNO_3$	Cs	
	Sr	C(磷酸锆)	NH_4NO_3	Sr(0.1mol·L^{-1})	
				Rb(1.0mol·L^{-1})	
	Cs	I(磷钨酸铵)	1mol·$L^{-1}NH_4NO_3$	Rb	
			0.5mol·$L^{-1}NH_4NO_3$ +0.2mol·$L^{-1}HNO_3$	K 先	
Rb,Cs	K,Ag,Tl	I	HNO_3	K,Rb,Cs	用磷钼酸盐交换剂
Rb,Sr	其他元素	C,I	HCl	Rb,Sr	在岩石中
Re	Mo,W	I(SnO_2)	HNO_3+丙酮	Re 最先	Mo,W 被吸着
	Mo	A	酸	Mo,Re	
	水溶液	A	HNO_3,NH_3	ReO_4 被强烈吸着	在海水中
Re,Os	其他组分	A	HNO_3	Os,Re	在陨石中
Re($ReO_4{}^{2}$)	Mo,Te,W	A	2mol·$L^{-1}H_3PO_4$	$ReO_4{}^{2-}$	
			2mol·L^{-1}NaOH	Mo,W,Te	
Rh	Ir	A	HCl,HNO_3	Rh,Ir	
	Pd,Pt,Au	Chel	HCl	Rh 最先	
	Pd	Chel	H_2SO_4+HCl	Pd 被吸着	
Ru	核分裂产物	I	—	Ru 被吸着	用 $S_2O_4{}^{-2}$ 还原
S(H_2S)	其他组分	A	NaOH	S^{2-}	在空气和水中的微量 H_2S
$SO_4{}^{2-}$, $S_2O_3{}^{2-}$	SO_2	I(Al_2O_3)	NH_3	$SO_4{}^{2-}$被吸着	
		C			

续表

被分离元素	从下列物质中分离	交换剂	洗脱液	洗脱次序	备注
S,Se,Te (成 XO_3^{2-})	相互分离	A	$0.5mol \cdot L^{-1}NaOH$ $+3mol \cdot L^{-1}NH_3$	TeO_3^{2-},SeO_3^{2-}	
			$2mol \cdot L^{-1}NaOH$	SO_3^{2-}	
Sb	Bi,Fe	C	HCl	Sb,Bi,Fe	从 $HClO_4$ 溶液分离
	Fe,Zn,Cd	A	$HClO_4$	Sb 最后	
			$H_2C_2O_4$	Zn,Cd	
	Be,Cu 等	A	HCl+TBP	Sb,Bi,Cu	用以分离的溶液中加甲基乙二醇
	U,Sn	I(ZrP)	HCl	U,Sb	
	In,Zn	A	HCl	Sb 被吸着	
	其他元素	A	丙二酸盐	其他元素	
			H_2SO_4	Sb	
Sc	Y	A	$12mol \cdot L^{-1}HCl$	Y	
	La,Y	Chel	HNO_3	Sc 最后	用特种树脂
	镧系元素	A	H_3PO_4	La,Lu,Sc	Hg 被吸着
	其他元素	A,C	草酸盐,或柠檬酸盐或丙酮	Sc	
	Y,La	C	H_2SO_4	Sc	
	Y,La,Th	C	H_3PO_4	Sc,Y	
	Ti	A	HCl,HF	Sc,Ti	
	其他组分	A	$(NH_4)_2SO_4$,H_2SO_4	Sc	在岩石中
	其他元素	A	HCl	Sc	与共沉淀法结合
	镧系元素	C	草酸盐	Sc 先	
		C	HCl+TOPO	Sc 先	从四氢呋喃溶液中分离
	Pu	CP		Sc 被吸着	
	Fe^{2+},Mn^{2+}稀土元素,Th,Zr,U 等	A	$0.1mol \cdot L^{-1}H_2SO_4$+ $0.025mol \cdot L^{-1}H_2SO_4$	Fe^{2+},Mn^{2+}稀土元素,Sc	在矿石中;Th,Zr,U 不洗脱
Sc,La	Al,Fe,Ti	C	HCl	Sc 和 La 被吸着	从混合溶剂制成的试液中分离
Se	其他元素	C	HCl	Se 通过	
	水,NO_2^-	C-18	乙醇	NO_2^-,Se	
	其他组分	C	乙酸盐	Se	在海水中
	Te,Bi	A	H_2SO_4	Se,Te,Bi	
	Te	I(SnO_2)	HNO_3	Se,Te	
	Te	A	HCl	Se($3mol \cdot L^{-1}$),Te ($0.2mol \cdot L^{-1}$)	先将 Se 和 Te 用 SO_2 沉淀
	Hg	A	HNO_3	Se,Hg	
	Te,Au	AT	HCl	Se,Te,Au	
	不同氧化态分离	AP	HCl	Se^{4+},Se^{6+}	
	SeCN 与 SCN 分离	AP	$LiNO_3$	SCN^-,$SeCN^-$	
Se^{4+}	Se^{6+}	Cell	甲酸盐	Sc^{4+}先	
Se,Te	Bi	C	HNO_3	Se,Te,Bi	
Si	P,Zr,Ti	C,A	HCl	Si 通过	在硅酸盐中
	P,Ti	A,C	$NaHCO_3$		硅酸盐的成批分析用
	P	Cell	HNO_3,EtOH	SiO_3^{2-},PO_4^{3-}	
	P,As	A	NH_3,$NaNO_3$	SiO_3^{2-},PO_4^{3-} AsO_4^{3-}	在钢中
	其他组分	A			用于锅炉水中痕量 Si 的浓集
	Ti	A	硫酸盐	Si,Ti	
	锅炉水	A	H_3BO_3 水溶液		Si 以 SiF_6^{2-}形式被吸着
	Fe,Al	A	$2mol \cdot L^{-1}HF$	SiF_6^{2-}被吸着	原始液酸度为 $2mol \cdot L^{-1}HF$
Sn	Fe,Zn,Cu	C	HCl	Sn 通过	
	其他元素		HCl	Pb,Bi,Hg,Sn	用丙烯酸酯树脂
	其他元素	A	H_2SO_4	Sn	在岩石中,从盐酸溶液分离
	Mn,In	C	HF	Sn 被吸着	

续表

被分离元素	从下列物质中分离	交换剂	洗脱液	洗脱次序	备注
Sn	Bu_3SnCl与Bu_2SnCl_2分离	C	HCl+EtOH	Bu_3SnCl,Bu_2SnCl_2	
	Cu,Fe,Ni	A	HCl	Ni,Fe,Cu,Sn	在青铜中
	不同氧化态的分离	IP	乙酸盐	Sn^{4+}较快	
	As,Sb	A	NH_4SCN	As,Sb,Sn	在岩石中
Sr	Mg,Ca,Ba,Y	I(钒酸钛)	HNO_3	Sr被吸着	
		A,C	柠檬酸	Ca,Sr	Y被A吸着
	其他元素	I		Sr被吸着	在水中
	Ca,Ba,Y	C	乳酸盐	Y,Ca,Sr	
	核分裂产物	A	—	Sr通过	
	其他元素	C	HCl	Sr	
	Y	C	羟基异丁酸铵,pH为6	Sr被吸着	
	Y	AMP	$1mol\cdot L^{-1}NH_4NH_3$	Sr^{2+}(先)	
Ta	Zr,Mo	A	HCl+HF	Ta被吸着	可结合溶剂萃取
	Nb	Chel	HF	Nb,Ta	
	Pa	C	H_2SO_4,非水溶剂	Ta,Pa	
	其他	I(Sb_2O_5)	HNO_3	Ta被吸着	
	Nb	Chel	H_2SO_4	Ta,Nb	
	其他组分	A	HF+HCl	Ta被吸着	在岩石中
	其他组分	A	HF+HCl NH_4Cl+HCl+HF NH_4Cl+NH_4F	Ti,Fe Nb Ta	在矿石中
	其他组分	A	$2mol\cdot L^{-1}NH_4Cl+1mol\cdot L^{-1}NH_4F$	Ta	在含钨,铅,铋的铌钽矿中
	其他组分	A	{ $2mol\cdot L^{-1}NH_4Cl+1mol\cdot L^{-1}HF$ $2mol\cdot L^{-1}NH_4Cl$	Nb(先) Ta	在合金钢中
Tc	Re等	C	HCl+NaCl	Re,Tc	
	Mo	C	HAc	Tc,Mo	
	Mo	I(SnO_2)	HNO_3	Tc,Mo	
Tc,Re	Mo	A	HNO_3	Re,Te	
Te^{4+}	Te^{6+},Se	Cell	HCl+HAc	Te^{4+}被吸着	
(TeO_3^{2-})	Te^{6+},I^-,IO_3^-	碳	H_2O,HCl	Te^{4+}	
	I^-	A	HCl	TeO_3^{2-}($4mol\cdot L^{-1}$) I^-($10mol\cdot L^{-1}$)	
Th	其他元素	A	HCl	Th	在水中;从HNO_3溶液中分离
	La,Zr	C	HCl	La,Zr	
	U,Zr	A	HNO_3	U,Zr,Th	用稀HNO_3洗Th
	U,La,Y	C	HNO_3+DMSO	Th先	
	U	A	$12mol\cdot L^{-1}HCl$	Th先	
	其他元素	A-Cell	HNO_3+CH_3OH	Th被吸着	
	U	I(钨酸铈)	pH为2~3	U,Th	
	U,La,Fe	A	H_2SO_4,HCl	Th,U	
	其他元素	A	{ HNO_3 HCl	其他元素先 Th	
	其他元素	C	硝基苯甲酸	Th通过	
	Ti,Sc	A	KSCN	Th,Sc	从丙酮水溶液中分离
	U	C,A	HCl,NH_4NO_3	U,Th	硝酸铈被吸着
		A	HNO_3 HCl	其他元素 Th	在矿物中
		C	H_2SO_4	U,Th	
Th,U	PO_4^{3-}	C	$1mol\cdot L^{-1}HCl$ $3mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$	U Th	复杂混合物分析
		Chel	乙酸盐 $3mol\cdot L^{-1}HCl$	U Th	
		A	$0.5mol\cdot L^{-1}HNO_3$+甲醇	U	

续表

被分离元素	从下列物质中分离	交换剂	洗脱液	洗脱次序	备注
Th,U			$1mol \cdot L^{-1}HNO_3$	Th	
Ti	Cr, Fe, Mo, Nb, Ta, W	A	$8mol \cdot L^{-1}HCl$	Ti	复杂合金的分析
			HF+HCl	W,Mo,Nb,Ta	
	Nb,Ta,Bi	A	20%HF+30%HCl	Ti	如有Pb,WO_4^{2-},Fe,Mn等也一起洗脱
	Al,Mg,Cr	A	H_2SO_4	Ti 最后	加H_2O_2使易吸着
	Fe,U,V	C	酒石酸	Ti 最先	
	Al,Fe	C	H_2SO_4 柠檬酸盐	Ti,Al,Fe	$[Fe(CN)_6]^{3-}$不被吸着
	Fe	A	NaOH	Fe,Ti	形成磷钼酸钛
	杂质	A	$12mol \cdot L^{-1}HCl$	Ti 通过	
	Fe 等	A	EDTA 或 HF	Fe,Ti	
	V^{4+}	C	$0.1mol \cdot L^{-1}HCl$+ $1mol \cdot L^{-1}HF$	Ti	
			$1.5mol \cdot L^{-1}HCl$	V^{4+}	
		A	$0.1mol \cdot L^{-1}HCl$+ $1mol \cdot L^{-1}HF$	V^{4+}	
			$6mol \cdot L^{-1}HCl$+ $1mol \cdot L^{-1}HF$	Ti	
Ti,Zr	Fe,Al 等	A		Ti,Zr 被吸着	
Tl	其他元素	Cell	$HCl+CH_3OH$	Tl,Al,In,Ga	
	其他元素	$I(Sb_2O_5)$	HNO_3	Tl	
	Zn,Co,Cd	C	HBr	Ti 被强烈吸着	
	其他元素	A	$HNO_3+H_2O_2$	Tl	在岩石中,从$HCl+Br_2$溶液分离
	其他元素	C,A	HNO_3,H_2SO_4	Tl	须升高温度
	其他元素	Chel	H_2O	Tl 通过	Cd,In 等吸着
	其他元素	A	SO_2 水溶液	Tl	在岩石中;以Tl^{3+}形式被吸着
	Pb 等	C	$Ca(NO_3)_2$	Pb,Tl	
	其他元素	IP	丁醇+HCl	Tl 被吸着	
U	其他元素	A	HCl	U,Zn,Cd	在海水中;从KSCN溶液分离
	其他元素	A	HCl	U	在水中,用非水溶剂
	其他元素	Chel			在水中,成批分析用
	其他元素	C	HBr+丙酮	U 被吸着	
	其他元素	A	碳酸盐	Zn,Al,Tl,U	水分析用
	Pu,Am	A	HNO_3	Am,U,Pu	
	其他组分	A	$1mol \cdot L^{-1}HCl$	U	在尿中;从有机溶剂混合物中分离
	其他组分	A	H_2SO_4	U	在水中
	其他元素	A	HCl	U	在土壤岩石中;用非水溶剂
	其他元素	A	HCl	U	用非水溶剂
	其他元素	A	HCl	U	从碳酸盐溶液分离
	其他元素	Chel	HNO_3	U	从$3mol \cdot L^{-1}NaCl$溶液分离
	Al 等	A	HCl	U 被吸着	
	其他元素	Cell	丁醇,HAc	U 被吸着	
	Fe,Cu	A,C	多种	Cu,U(C)	U^{4+}和U^{6+}分离
	Fe,Cu 等	C	HCl,DMSO	Cu,U,Fe	
	硫酸盐	A		U 被吸着	
	各种元素	C,I	$HClO_4$	U	U在C上强烈吸着,在I上吸着较弱
	核分裂产物	C	NH_4SCN	U,Zn,Cs	亦可和La分离
	镧系元素	C	HF 盐或草酸	U,La	
	Fe	C	$0.8mol \cdot L^{-1}HCl$	U	
	Te	A	$0.05mol \cdot L^{-1}H_3PO_4$	Te	核分裂产物的分析
			HF+HCl	U	

续表

被分离元素	从下列物质中分离	交换剂	洗脱液	洗脱次序	备注
U	Th 等	A	HCl	U	U 从 1mol·L^{-1}HCl(在80%甲醇溶液)中被吸着；Th 从 HNO_3 在甲醇中的溶液被吸着
	V,Mo	A	0.1mol·L^{-1} HCl + 0.06mol·L^{-1}HF	U	先用 4mol·L^{-1}HCl 洗 V，最后用 0.5mol·L^{-1}NaOH +0.5mol·L^{-1}NaCl 洗 Mo
U^{6+}	U^{4+}	C	H_2SO_4	U^{6+}先	
U,Pd,Au	其他元素	L	$HClO_4$	U 被吸着	
U,Th	其他元素	A,C	HCl	Th,U	在矿物中;U 吸着于 C 上
	其他元素	A	HCl	Th(6mol·L^{-1}) U(0.6mol·L^{-1})	在钙钛锆矿中
V	二价离子	A	HNO_3	V 最后	
	Te,Bi,Hg 等	A	丙二酸盐	V 最先	
	Mo 等	A	HCl+CH_3OH	V,Mo	Fe 被吸着
	其他元素	C	H_2SO_4	Cr,V,Mn	在钢中
	其他组分	A	HCl	V	在海水中;从含 SCN^-的溶液中分离
	Ti,Nb	C	HNO_3	Nb,V	用甲酸洗 V
	Fe,Mo,U	A	CH_3OH+HCl	V,Mo,U	
	Al,Ti,Fe	I(锑酸钽)	HNO_3	V 最先	
	Mo,W	L,A	H_2SO_4	V,W,Mo	
	Zr,Ti,Nb	A	HF	V,Zr,Ti	
	Fe	C	$HClO_4$	V	
	Al,Ti	A	HF	V,Al,Ti	
V,As	有机化合物	A	乙酸盐	As,V	
V,U	其他元素	A	HCl	U,V	在岩石中
W	Mo	A	H_3PO_4+HCl	W,Mo	
	Ti	C	NH_3+NH_4Cl+H_2O_2, pH 为 5	W	
	Nb,Ta,Bi	A	20%HF+30%HCl	W	如有 Ti,Pb,Fe 等也被洗脱
Y	Ce,La	C	$(NH_4)_2SO_4$	Ce,Y	
	Sr,Cs,Fe	C	柠檬酸盐	Y,Fe,Cs	
	镧系元素	C	络合剂	Y 最后	高纯 Y
	Sr	Cell	EDTA	Y	
Zn	Fe 等	A	HBr	Zn 最后	
	其他元素	C	H_2SO_4	Zn	在海水中;Cd,Cu 也分离
	Pb,Cu 等	C	CH_3CN+HCl	Zn,Pb,Cu	
	各种物质	A	HCl	Zn	
	Cd	C	甘氨酸	Zn,Cd	用 HCl 洗 Cd
	Cd	A	HBr	Zn,Cd	用 HNO_3 洗 Cd
	Cu,Pb	C	HAc,NaCl	Zn,Cu,Pb	用乙酸洗 Zn
	Hg,Pb,Cd	A	KI	Zn	从 HAc 溶液中分离
	其他元素	C	NH_4Cl	Zn	在水中
	其他组分	A	HCl		在肥料中;从 0.5mol·L^{-1}溶液中分离
	Al,Cu,Fe	C	HCl,C_2H_5OH	Zn	
	Cd,Fe,Pb	A		Fe,Sn,Cd	
	Cd	A	HBr	Zn	用混合溶剂
	Al,Cu,Mg	A	{0.2mol·$L^{-1}$$HNO_3$ 2mol·L^{-1}HCl	Zn 其他元素	
	Bi,Cd,Pb	A	EDTA,pH 为 3	Zn 被吸着	
	Cd	A	0.02mol·L^{-1}HCl	Zn	
Zn,Cd	各种物质	I(SiO_2)	HCl		

续表

被分离元素	从下列物质中分离	交换剂	洗脱液	洗脱次序	备注
Zn,Cd,Hg	Bi,Tl,Zr	Cell	HCl,CH_3OH	Zn,Cd,Hg	
Zr	核分裂产物	A	HCl	Zr	从HF介质分离
	Pd,U	A	HCl	Zr,Pb,U	在锆石(Zircon)中
	Th,La	C	HBr	La,Ar,Th	
	La,Th	I	H_2O	Zr	
	Ti,Mo,Sc	L	H_2SO_4	Fe,Zn,Mo	在硅胶上
	Hf	C	甲酸,HNO_3	Zr,Hf	用HNO_3洗Hf
	Hf	I	甲酸	Hf,Zr	镧系元素亦被分离
	Hf	A	H_2SO_4	Hf,Zr	
	Th	C	HCOOH	Zr,Th	与Ga分离
	Th	A	HCl		从乙醇+水溶液中分离
	Hf	A	0.35mol·$L^{-1}H_2SO_4$	Hf先	
	Hf	C	0.15mol·$L^{-1}H_2SO_4$ +0.18mol·L^{-1} $HClO_4$	Zr	
Zr,Ti	Fe,Al等	A		Ti,Zr吸着	螯合作用
Zr,Th	其他元素	A	HCl	Th,Zr,U	
La	TiO_2	C	HCl	Ti先	
镧系元素	其他元素	C	HCl	La最后	在水中
	U盐	A	CH_3OH+HCl	U被吸着	
	相互分离	C	EDTA		用置换法
	相互分离	I			用亚硒酸锡交换剂
	其他元素	C	HCl	镧系元素	陨石中
	相互分离	A	CH_3OH+HNO_3		
	其他元素	C	HCl	Ca,La	在氟石中
	U核分裂产物	C	络合剂	U,La	也可用阳离子交换树脂
	其他元素	A	非水溶剂	La,Ce被吸着	在钢中
	相互分离	I	$LiNO_3$+HNO_3		用磷酸锆交换剂
	Y_2O_3	A	FDTA	Y,Dy,Eu	
	Th	A			在独居石中
	痕量杂质	A	HNO_3		从甲醇溶液中分离
La,稀土元素	相互分离	C	柠檬酸盐,pH=3~3.5,100℃	La,稀土元素	
La,稀土元素		A	6mol·$L^{-1}LiNO_3$	La,稀土元素	
稀土元素	铈族与钇族	A	CH_3OH,HNO_3	钇族	
	分离		0.2mol·$L^{-1}HNO_3$	铈族	
	互相分离	Dowex 50	4.75%柠檬酸	Lu先	

二、有机物的离子交换分离法

有机物的离子交换分离法见表3-48～表3-52。所用符号的含义如下：

A　阴离子交换剂；
B　键合的；
C　阳离子交换剂C-Na,C-Zn等分别为Na型和Zn型(其他同)；
C-18　键合的烃,通常含18个碳原子,但不一定总是18个；
Cell　纤维素交换剂；
Chel　螯合树脂(下注元素符号也是一种型式)；
DMF　二甲基甲酰胺；
I　无机离子交换剂；
L　液体离子交换剂；
N　非离子(吸着剂)；
P　纸；
T　薄层层析(或叫TLC)；
DNA　脱氧核糖核酸；
DEAE-Cell　纤维素离子交换剂的一种；
TOPO　三辛基氧膦；
PNA　戊糖核酸；
RNA　核糖核酸；

其余符号见表 3-47 说明。

表 3-48 烃、醇、酚、羰基化合物及碳水化合物的离子交换分离法

类 型	试 样	交换剂	洗 脱 液	备 注
脂烃	烃	C	$NaOH+CH_3OH$	在水中
	石油馏出物	A,C		
	蜡	A	酸吸着,醇通过,烃分离于 SiO_2 上	
	链烯烃	Rh 络合物	GC;分离异构体	
芳烃	芳烃	特种树脂	环己烷	用均苯四酸酐电荷转移
	芳烃	特种树脂		络合物
	芳烃,链烯烃	Ag 络合物	GC;分离异构体	
	芘	C-18	CH_3OH 的水溶液	与代谢物一起分离
烃类	烃类分组	SiO_2	己烷	
硝基烃	硝基芳烃	SiO_2,N,B	环己烷	在炸药中
	硝基芳烃	C	丙酮+水	异构体分离
醇	醇	特种树脂	$CHCl_3$	用乙烯基树脂
	醇	C,A	$C_2H_5OH+H_2O$	环醇
	多羟基醇	Cell	$C_2H_5Ac+C_3H_7OH$	也适于低级醇
	长链醇	SiO_2	己烷+丙酮	在表面活性剂中
酚	酚等	A	硝酸盐	在废水中
	酚等	非离子交换剂	$NaOH,CH_3OH$	在饮水中
	酚等	A	$CuCl_2+CH_3OH$	
	苯酚,类固醇	SiO_2	CH_2Cl_2+甲酰胺	动态涂渍
	苯酚,酸,醛	AB	乙酸盐	
	氯代(苯)酚	A	乙酸盐	
酚	氯代(苯)酚	A	缓冲液	
		A	$CH_3OH+HAc$	工业上用
	溴代(苯)酚	A		
	氨基苯酚	C	$NaAc+C_2H_5OH$	也适用于核苷
	硝基苯酚	C	H_2O	
	苯酚,丹磺酰	SiO_2	$CHCl_3$+己烷	在尿中
羰基化合物	一般羰基化合物	A	酸性亚硫酸盐	
		A	羟胺	
	醛、酮	A	NaCl	用酸性亚硫酸盐型树脂
碳水化合物	一般	C	$C_2H_5OH+H_2O$	
	一般	C	水	
	一般	A		吡喃葡糖苷
	碳水化合物和花青苷(花色苷)	I		硅胶加乙酸铅
	单、二和三糖	C	$H_2O+C_2H_5OH$	Li 型树脂
		C		包括多元醇
		A	硼酸盐	
	低聚糖	A,C	乙醇+乙酸盐	包括醇类
	糖	A	硼酸盐	自动化
	糖	C	H_2O	包括 28 种糖
	单糖和二糖	A	乙醇水溶液	异构物的分离
	多糖	A,N	$H_2O+NaCl$	
	多糖	磷灰石	磷酸盐	与核酸分离
	粘多糖	A,Cell	NaCl	
	葡萄糖,糖酵解的中间产物	A	NH_4Cl	
	乳糖	C	乙醇+H_2O	在奶中
	糖的磷酸酯	Cell	硼酸盐	
	半纤维素	C,A		

表 3-49 有机酸的离子交换分离法

类型	化合物	交换剂	洗脱液	备注
脂族酸				
	脂肪酸	A	甲酸	
	脂肪酸	C	甲氧基乙醇	
	脂肪酸	C	水	离子排斥色谱
	脂肪酸	SiO_2	己烷+$CHCl_3$	甾醇和脂肪也在此条件分离
	脂肪酸	C-18	CH_3OH,CH_3CN 水溶液	
	脂肪酸	A	NaCl	
	脂肪酸	C-Na	H_2O+乙醇	C_1～C_8 脂肪酸
	脂肪酸	A	NaOH+C_3H_7OH	在去垢剂中
	各种脂族酸	C,A	甲酸盐	糖汁
	脂肪羟基酸	A	$NaHSO_4$+$NaNO_3$	
		A,C	甲酸盐	水果,植物
	甲酸	A	甲酸	
	乙酸			
	羟基乙酸,苹果酸	A	甲酸盐	
	氯乙酸盐	A	NaCl	
	二元羧酸	C	丙酮+水	一元羟酸亦同
		Chel	氨水	配位体交换色谱
	二元羧酸,三元羧酸	A	SO_4^{2-},PO_4^{3-}	复杂混合物
	二元和多元羧酸	A	$(NH_4)_2CO_3$	
		C-18	己烷+C_4H_9OH	碳水化合物在此条件下亦分离
	羟基二元羧酸	A	NaCl,$Mg(Ac)_2$	糖衍生物
	EDTA 及其同系物			
	EDTA 同系物	C	H_2SO_4,NaOH	在制剂中
	氨三乙酸	A	HCl,HCOOH	水,污水
	氨三乙酸	A	硼酸盐	水,污水
	顺、反丁烯二酸	A	$NaNO_3$	用薄壳树脂
	丙烯酸和甲基丙烯酸	A	NaF+硼酸盐	
	甲基丙二酸	A	HCl	尿
	聚不饱和脂肪酸	I		用 $AgNO_3$+硅胶
	果酸	Cell	氨水	在酒中
	柠檬酸			
	柠檬酸	A	甲酸盐	在污水中
	柠檬酸、抗坏血酸	C		药物中
	糖醛酸			
	糖醛酸	A	HAc,HCl	
		C,A	H_2SO_4	在土壤中
	葡糖酸	A	甲酸盐	用梯度洗脱法
	氨基膦酸	C,T	柠檬酸,HCl	
	脂族磺酸	C,A	NaCl+C_3H_7OH	
芳香酸				
	芳香羧酸			
	羧酸	Cell	缓冲液	
		C	水	离子排斥色谱
		Cell	己烷+CH_2Cl_2	离子对色谱

续表

类型	化 合 物	交换剂	洗 脱 液	备 注
芳香酸				
		A	硼酸盐,NO_3^-	
		A	$NiCl_2$,$FeCl_3$	包括酚基酸
	羧酸,酚	A		从粗油中
	羧酸,酚	A		用大孔树脂
	不饱和芳香酸	T	NH_3	用 Ag_2O+硅胶
	肉桂酸,咖啡酸	特种树脂	C_2H_5OH	
	酚基芳香酸	N,SiO_2	多种洗脱液	在此条件下酚亦分离
		C	柠檬酸	多巴的代谢物
		A	NaCl,CH_3OH	香草酸衍生物
	苯甲酸,香草酸	A	硼酸盐+$NaNO_3$	在食品的添加物中
	苯甲酸,邻氨基苯甲酸	A	C_2H_5OH	
	羟基苯甲酸	C	水	
		A	H_2O+CH_3OH	
		L	C_2H_5OH	
		C	NaCl	
	水杨酸及其衍生物	A	$FeCl_3$+C_2H_5OH	
	氨基水杨酸	C	DMF	氨基苯酚不被洗脱
	氯代苯甲酸	A		与苯酚分离
	氯-,羟基-苯甲酸	C		以 H 型树脂最好
	氨基苯甲酸	AB	甲酸盐	
	硝基苯甲酸	CB	$NaNO_3$+柠檬酸盐	氨基苯甲酸在此条件下亦分离
	苯乙醇酸(扁桃酸)	C	柠檬酸	在此条件下酯亦分离
	苯多元羧酸	A	硼酸盐+$NaNO_3$	
	萘二羧酸	A	KBr	
	磺酸	C	$CaCl_2$	盐析
	各种磺酸	A	CO_2+CH_3OH	石油馏出物
	磺酸和二磺酸	A	H_2O,NaCl,CH_3OH	
	萘二磺酸	C		用 $CaCl_2$ 盐析
	苯酚磺酸	A	多种	用弱碱性树脂

表 3-50 胺的离子交换分离法

类 型	化 合 物	交换剂	洗 脱 液	备 注
脂族胺				
	烷基胺	Cell+T	多种洗脱液	
	脂族胺和芳香胺	Cell,L		二元胺也分离
	一元胺	C	柠檬酸盐,HCl	为生物制剂的胺
	一元胺和二元胺	C+T	HCl	一元胺和二元胺的分离
		C	柠檬酸盐	包括组胺
		C	硼酸盐	包括 15 个组分
	丁二胺-〔1,4〕	C	HCl	
		C	$(NH_4)_2CO_3$	与氨基酸分离
	二元胺和多元胺	C	柠檬酸盐	包括组胺
		C	乙酸吡啶	用羧酸树脂
		C	柠檬酸盐,HCl	
		C	氨水	配位体交换色谱
		SiO_2		
		C-18	硼酸盐,CH_3CN	
	乙醇胺	CP		用羧酸树脂
	乙醇胺,氮丙啶	L	NH_3	
	胺的阳离子	C		包括芳香胺、脂肪胺 在甲醇-水中
	季铵阳离子	I		包括吡啶阳离子
	己糖胺	C	磷酸盐	

续表

类　型	化　合　物	交换剂	洗　脱　液	备　　注
脂族胺				
	葡糖胺	C	HCl	
	葡糖胺醚	C	柠檬酸盐	与薄层层析配合
	氨基糖	C,A	硼酸盐	用氨基酸分析器
芳香胺				
	芳香胺	A		为氯代或硝化芳胺
	取代苯胺	N	乙醇的水溶液	包括聚氨基甲酸乙酯
	氯代苯胺	N	C_3H_7OH＋庚烷	聚氨基甲酸乙酯
	硝基苯酚	Cell	HAc	
		C	非水溶液	
	二元胺	SiO_2	己烷＋乙醇	
含氮杂环化合物	杂环胺	SiO_2,C		
		Ag＋SiO_2	己烷＋CH_3CN	在空气试样中
	氮杂环化合物	L	CH_3CN	在 $AgNO_3$ 上
	吡啶	C	NH_4Cl,$NaNO_3$	
		C	乙酸盐	
	吡啶,甲苯胺	C-Ni,Cd	$NiCl_2$＋乙醇	
	吡啶,苄胺	C-Na,H	缓冲液	
	吡啶衍生物	C	NH_4Cl	
	咪唑	C		用特种树脂
	苯并三唑	A	HCl	在防冻剂中
	吲哚	C,A	乙醇的水溶液	
	蜜胺(三聚氰酰胺)	C	HCl	
	蜜胺衍生物	A,C	HCl	

表 3-51　氨基酸、核酸及有关化合物的离子交换分离法

类　型	试　样	交换剂	洗　脱　液	备　　注
氨基酸				
	一般	C	Li 缓冲液	
	一般	C		萤光测定
	一般	C,P		在水中的氨基酸
	一般	C＋T	柠檬酸盐	氨基糖同时分离
	一般	C	柠檬酸锂	用精制的树脂
	一般	C-Zn	乙酸盐＋Zn	配位体交换色谱
	一般	Cell	吡啶	以丹磺酰衍生物分离
	一般	Chel	氨水	配位体交换色谱;分离光学异构体
	分组	C	氨水	配位体交换色谱
	酸性和中性氨基酸	C	C_2H_5OH	制成衍生物后分离
	碱性氨基酸	C	多种洗脱液	
	碘代氨基酸	C	C_2H_5OH＋NH_3	
	磺基丙氨酸,高磺基丙氨酸	A	HCl	
	苯基丙氨酸	C	磷酸盐＋CH_3OH	与苯乙基胺一起分离
	苯基丙氨酸	特种树脂		在聚乙烯吡咯烷酮上
	苯基丙氨酸,酪氨酸	C	柠檬酸盐	
	二羟基苯丙氨酸	C,A	硼酸盐	在尿中的代谢物中
	色氨酸	C	氨水	在谷物中
		C	柠檬酸盐	在食物中;与其他氨基酸分离
	半胱氨酸,谷胱甘肽	A	氯乙酸	
	谷氨酸,天冬氨酸	A,C		与胺分离
	脯氨酸	特种树脂	氨水	分离光学异构体
	羟基脯氨酸	C	柠檬酸盐	
	蛋氨酸衍生物	C	H_2SO_4	
	组氨酸,组氨	C	磷酸盐	在酒中
	组氨酸,精氨酸	C,A		在血液中

续表

类型	试样	交换剂	洗脱液	备注
肽				
	一般肽	C	多种洗脱液	用氨基酸分析仪
	一般肽	Cell		自动分析
	一般肽	Cell-Cu	水，氨水	分离氨基酸
	一般肽	C	乙酸盐	不同大小的肽的分离；氨基酸不洗脱
	多肽	C，A		用大孔树脂
蛋白质	蛋白质(一般)	Chel-Na	KOH+Cu	骨胶原+Cu 不被吸着
		C	柠檬酸盐	在蛇的毒液中
	蛋白质，酶	Cell	柠檬酸盐	
核酸及其衍生物				
	一般	A	磷酸盐	
	一般	C	甲酸盐	
	一般	C	碳酸盐	用离子排斥色谱法
	一般	C	HCl	次黄苷酸
	一般	L	pH 为 8.6	
	一般	Cell		
	一般	A，C	缓冲液	用离子排斥色谱法
	核酸及其衍生物	特种树脂	NaCl	
	DNA	磷灰石	$NaClO_4$	用温度递升法
		C-Al	甘氨酸+NaOH	DNA 的分级
	PNA	SiO_2	已烷或庚烷	
		C-18	甲烷水溶液	在水中和在烟草的烟雾中
	PNA 的分级	SiO_2		也可用 Al_2O_3 为交换剂
	RNA	AT	甲酸，LiCl	水解产物
		C	甲酸盐	水解后，快速分离
	核苷	A	乙酸盐；或水，甲酸	
		N	硼酸盐	分组
		C	甲酸盐缓冲液	用薄壳树脂；分离很好
		A	柠檬酸盐	
	核苷酸	特种树脂		聚乙烯吡咯烷酮

表 3-52 生物胺及药物的离子交换分离法

类型	试样	交换剂	洗脱液	备注
生物胺及胺药物				
	生物胺和药物	C	氨水	用配位体交换色谱法
		SiO_2	$CH_2Cl_2+H_2O$	制备衍生物
	邻苯二酚胺	C(丙烯的)	柠檬酸盐+丙醇	18 种组分
		C	硼酸盐	用羧酸树脂
		C	柠檬酸盐，盐酸	包括多巴
		CB	$H_2SO_4+Na_2SO_4$	
		Cell	乙酸盐+丙醇	用浓度梯度法
	多巴，多巴胺，肾上腺素	C	$HCl+CH_3OH$	在尿中
	苯异丙胺	L	氨水	
		A	硼酸盐+$NaNO_3$	
	苯异丙胺等	C，CP	$CHCl_3$ 等	
	苯异丙胺，巴比土酸盐等	CP	$CHCl_3$	接着进行气相或液相色谱
	苯异丙胺，麻黄素	C，A	H_2O+C_3HOH	巴比土酸也分离
	色胺	C	pH4	与氨基酸分离
	组胺	C	pH4	与氨基酸分离
	组胺，精脒	C	HNO_3，HCl	
	肾上腺素衍生物	C	HCl，氨水	在尿中
	钴氨素	C	乙酸盐	
	原麻黄素	C	HCl	在甘香酒剂中

续表

类型	试　　样	交换剂	洗　脱　液	备　　注
巴比土酸盐等				
	一般	SiO_2	$CHCl_3+C_3H_7OH$	也可用C-18和CH_3OH
	一般	A	硼酸盐$+NaNO_3$	
		C	NaCl	高速分离
其他药物	止痛药,咖啡因	C	C_2H_5OH	
	阿司匹林,非那西汀,咖啡因	C	NH_4NO_3	高速分离
	非那西汀及其代谢物	C	HCl	
	四环素	C-18	CH_3CN水溶液	
	核黄素	SiO_2	$CHCl_3+CH_3OH$	
	抗坏血酸	AB	磷酸盐	
		A	磷酸	为去氢抗坏血酸
	各种维生素D	SiO_2	庚烷+乙酸乙酯	
	抗菌素	C	H_2SO_4	为链霉素
	抗菌素	C-18	CH_3OH,CH_3CN	为高分子抗菌素
	抗菌素	A,AB	硼酸盐,乙酸盐	
	抗菌素	C-TLC	乙酸钠	
	氯霉素	CB	Na_2SO_4水溶液	中间体的分离
	嘌呤	A,C	HCl	在尿中
	黄嘌呤	A,C	HCl,乙酸盐	
		C	C_2H_5OH,甲酸盐	咖啡也分离
	卟啉	A	HCl	在尿中
	吗啡生物碱	A,C	硼酸盐	
	镇痛止咳药,咖啡因等	Zipax SAX	$0.005mol\cdot L^{-1}NaNO_3$,pH9.2	

参　考　文　献

1　秦启宗、毛家骏、金忠翎、陆志仁．化学分离法．北京:原子能出版社,1984

第四章　蒸馏、气化、升华和其他分离法

第一节　概　　论

蒸馏、气化和升华分离法都是利用化合物挥发性的差异进行分离的方法。其中气化和蒸馏所涉及的样品均是液体，两者的区别在于：气化是将欲分离的元素变成气体从溶液中释放出来，而蒸馏是将欲分离组分与水或其他溶剂一起释放出来，然后再分别冷凝成液体。

一、可利用的挥发性元素的基本情况

在通常条件下，具有挥发性的单质和能从溶液中转化成可挥发化合物的元素见表 4-1、表 4-2。

表 4-1　可挥发性元素在周期表中的位置①

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Se	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La②	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac③															

① 黑框内的元素无论其单质或其某些化合物均易从水溶液中挥发。
② 包括 57 号至 71 号元素。
③ 包括 89 号至 103 号元素。

表 4-2　适于气态分离的元素与化合物

挥　发　物	元　素　或　离　子①
单　质	惰性气体，H，O，卤素，Bi，N，P，Po，Sb，Te（Na，Hg，Po，Se，Zn）
氧化物	C(Ⅳ)，N(Ⅱ)，S(Ⅳ)，Mn^{2+}，Ir(Ⅳ)，Os(Ⅷ)，Po，Re(Ⅶ)，Ru(Ⅳ)，Se(Ⅳ)，Tc(Ⅶ)
氢化物	N(Ⅲ)，P(Ⅲ)，As(Ⅲ)，Sb(Ⅲ)，O，S，Se，Te，卤素，Bi，Ge，Pb，Sn
氟化物	As，B，Bi，Hf，Hg，Ir，Mo，Nb，Os，P，Re，Rh，Ru，S，Sb，Si，Sn，Ta，Tc，Te，Ti，V，W，Zr，(Ge(Ⅳ))
氯化物	As，Au，Bi，Cd，Ce，Ga，Ge，Hf，Hg，In，Mn，Nb，Os，Pb，Po，Re，Ru，S，Sb，Se，Tc，Te，Ti，Tl，V，W，Zn，(Al，Fe，Mo，P，Si，Ta，Zr)
溴化物	As(Ⅲ)，Cd^{2+}，Ge(Ⅳ)，Hg，Os，Re，Sb^{3+}，Se(Ⅳ)，Sn^{4+}，Te(Ⅳ)，(Bi)
碘化物	Bi^{3+}
挥发性含氧酸或非含氧酸	B(Ⅲ)，C(Ⅳ)，N(Ⅲ、Ⅴ)，P,S(Ⅳ)，Se(Ⅳ)，Te(Ⅳ)，卤素
$AlCl_3$ 配合物	Ba，Ca，Co，Cu，Fe，Mo，Ni，Pa，Pd，Sr，镧系元素，锕系元素
挥发性有机酯等有机物	B(如 CH_3BO_2)，(Po,Al^{3+})
氯化铬酰 CrO_2Cl_2	Cr(Ⅵ)

① 在括弧内所注的符号系指无论单质还是某些化合物中较难挥发的元素。

二、术语与概念

1. 蒸馏和分馏

蒸馏是利用液体混合物中各组分挥发性不同而将它们分离的方法和过程。简单的蒸馏一般只能做到部分分离，有时需进行多次重复蒸馏。将多次蒸馏在一个装置中进行时叫做分馏。

2. 恒沸点混合物蒸馏

许多二元混合物（体系）属于非理想体系，在它们的温度-组成曲线中会出现最高或最低点，这些最高或最低点的物质即为恒沸点混合物。当存在最低点时，蒸馏不能成功进行，最后所得为恒沸点混合物。

3. 夹带剂

为了形成沸点最低的恒沸点混合物使之容易进行组分离而人为加入所需蒸馏体系中的物质。对其有一定的要求：

① 其沸点比样品低约 30℃；

② 室温下溶于水，而几乎不溶于碳氢化合物，使其易用水除取；

③ 在蒸馏温度下能溶于碳氢化合物；

④ 与样品不发生反应。

4. 回流比

为回流液（蒸馏过程中因冷凝而流回原来的蒸馏瓶中的液体样品）与馏出液（被冷凝并转入收集瓶的组分）之比值。

$$回流比=n_r/n_d$$

式中　n_r——回流液的物质的量；

n_d——馏出液的物质的量。

工业生产要求回流比尽量小，而在分析应用时希望保持近于平衡的条件以获得较好的分离效果，一般取回流比为 10～50。

5. 蒸馏的方法

（1）减压蒸馏　在压力降低到低于大气压力条件下进行的蒸馏分离的方法，可用于一些沸点很高或高温时不稳定的样品。在真空度很高时称为真空蒸馏。

（2）水汽蒸馏　利用水作为第二相，使得能随水汽挥发但冷凝时又与水互不相溶的样品能在比其正常沸点低的温度下进行蒸馏的方法，可用于蒸馏需要用真空蒸馏的样品。

（3）亚沸点蒸馏　一种平稳的蒸馏方法，用红外线加热液体表面以防止剧烈沸腾，避免了因气溶胶而将难挥发杂质带入馏分中，从而使得到的组分纯度很高，杂质含量可在 10^{-9}水平，可用于痕量和超痕量分析。

（4）共沸蒸馏　一种分离共沸混合物的方法。加入一种难挥发的组分，与共沸混合物的一个组分形成沸点更低的新共沸混合物蒸出而与另一组分分离。

（5）萃取蒸馏　一种分离共沸混合物的方法。加入一种难挥发的组分，与共沸混合物中的一个组分选择性地结合，而让另一组分蒸出。

6. 区域熔融

根据液固平衡的原理，利用熔融-固化过程去除杂质的方法，可将杂质从一个元素或化合物中除掉，以达到提纯的目的，经多次单方向区熔后，纯度可达 99.999%。主要用于精制金属、半导体、化合物及感光药品等。

7. 升华点

固体物质的蒸气压与外压相等时的温度。

第二节 无机物的蒸馏分离法

无机物的蒸馏分离见表4-3，表中元素排列按周期表顺序排列。

表4-3 无机物的蒸馏分离法

元素	挥发形式	方法	备注
Na	单质	1.3×10^{-4}kPa,(350～400)℃真空蒸馏	为测定钠或钠-钾合金中的含碳量时除去基体元素的方法
Au	$AuCl_3$	王水中快速煮沸(挥发去大部分)，再用硫酸处理此溶液，蒸发至冒浓厚的白烟	
Zn	单质	在石英管中，于1100℃氢气流中，将试样加热	
Cd	$CdBr_2$	试样溶解后蒸干，加盐酸和溴水再蒸干，然后加氢溴酸再蒸干	与Tl分离
Hg	单质	(1) 试样溶于硝酸，以2.25mol·L^{-1}硫酸溶液稀释后，冷至20℃，加硫酸羟胺和氯化钠混合液及硫酸亚锡(0.25mol·L^{-1}硫酸中)溶液，通空气3min (2) 分解管中装试样与生石灰混合物及碳酸镁，加热800℃使碳酸镁分解出的二氧化碳，通过试样，生成的汞用0.2mol·L^{-1}高锰酸钾溶液和10%硫酸混合液吸收	
	$HgCl_2$	(1) 将Cl_2或HCl气流通入硫酸介质中(>300℃) (2) 加浓盐酸蒸干	
B	CH_3BO_2 BF_3	加少量甲醇和浓盐酸，在甲醇蒸气中蒸馏(75～80)℃ 加氟化物溶液	
Al	$Al_2Et_3Br_3$ $AlCl_3$	试料与溴乙烷反应，真空蒸馏 HCl气流中加热(约180℃)	(与Na,K分离)
Ga	$GaCl_3$	加盐酸在220℃蒸馏	与Zn^{2+}、In^{3+}分离
Si	SiF_4	将试液或固体试样在HF-H_2SO_4或HF-$HClO_4$中或HF-HNO_3-$HClO_4$中蒸发至干(或>200℃真空蒸馏)HF,H_2SO_4 $(NH_4)_2SO_4$,200℃蒸馏	测铌、钴等难熔金属中痕量Si
	H_2SiF_6	在HF-$HClO_4$介质中水蒸汽蒸馏	
Ge	$GeCl_4$	在(6～7)mol·L^{-1}盐酸溶液中，在密闭体系中蒸馏(As^{3+}须先用氯气氧化成As^{5+}；最好将试样预先与硫酸共热以除去F^-)	
	GeF_4	用HF-HNO_3溶解，蒸发至于(挥发去大部分)	
Zr	$ZrCl_4$	在氯气流中加热	
Sn	$SnCl_4$ $SnBr_4$	与HCl气体反应蒸馏 (1) 用HBr+$HClO_4$或HBr+HCl(1+3)蒸馏 (2) 将氢溴酸和溴水蒸干	除去Sn基体用
N	NH_3及N_2等	(1) 消化成铵盐，再加浓碱蒸馏 (2) 加HCl+HNO_3蒸馏 (3) NO_2^-用$CO(NH_2)_2$或NH_4Cl或NaN_3处理	
As	$AsCl_3$	加盐酸(<108℃)蒸馏出$AsCl_3$(与PO_4^{3-}分离。$GeCl_3$亦蒸出)	
	$AsBr_3$	加H_2SO_4和HBr，加热至冒白烟	
	AsH_3	用Zn+H_2SO_4(稀)处理〔Sb^{3+}相似〕	
Sb	$SbCl_3$	(1) 硫酸溶液中加HCl和NaCl蒸馏(105℃) (2) 与H_2SO_4+S，并通氯气在200℃蒸出	与Cu^{2+},Pb^{2+}分离
	$SbBr_3$	用HCl+HNO_3加热分解，加H_2SO_4(1+1)，蒸至冒白烟，再加氢溴酸蒸干	
	SbH_3	用Zn+H_2SO_4(稀)处理	

续表

元素	挥发形式	方　　法	备　　注
Bi	$BiBr_3$ BiI_3	金属铋和 HNO_3(1+1)在砂浴上加热溶解，蒸干，冷却，加 HBr 再蒸干，沙浴温度上升至(280±50)℃，$BiBr_3$ 挥发(也可用 $HBr+Br_2$ 处理) 借 HNO_3 溶液使 BiI_3 挥发分离	
Ta^{5+}	$TaCl_5$	在 HCl 气流中(430～440)℃加热	
S	H_2S	用盐酸或盐酸-氢碘酸-次亚磷酸等处理，以 H_2S 蒸馏	
Se	Se $SeCl_4$ $SeBr_4$ SeO_2	金属硒在磁发皿中，约 1.07kPa 于(400～500)℃下加热约 2h；再在(800～900)℃强热 1h 完全挥发(常压下也可能挥发) 硒酸盐和亚硒酸盐在 HCl 气流(加 Cl_2)中加热蒸馏(硒化物在 Cl_2 气流中加热生成 $SeCl_2$) 加 HBr(加 Br_2)加热蒸馏(300℃浓 H_2SO_4 溶液中，HCl 气流通过)或 HBr(200℃)蒸馏，可将 SeO_3^{2-} 与 TeO_3^{2-} 分离($SeCl_4$ 或 $SeBr_4$ 蒸出) 用 HNO_3(1+1)分解试样，加 H_2SO_4(1+1)与 Na_2SO_4 蒸干，冷后加 H_2SO_4(1+1)再蒸干	
Te	$TeCl_2$，$TeCl_4$ $TeBr_4$	碲化物在 Cl_2 气流中加热生成 $TeCl_2$ 挥发。碲酸盐和亚碲酸盐在 HCl 气流(加 Cl_2)中加热，生成 $TeCl_4$ 用 HBr(加 Br_2)加热	
Po	Po Po-二苯氨基脲	在氢气流中真空蒸馏 使成 Po-二苯氨基脲，加热煮沸蒸出	
Cr	CrO_2Cl_2	试液用 $HClO_4$ 加热处理氧化为 Cr^{6+}，再以浓 HCl 处理挥发	
Mo	$MoCl_3$	HCl 气流中，于(250～300)℃加热蒸馏	可与 W 分离
F	H_2SiF_6 或 SiF_4 BF_3	SiO_2 存在下，于浓 H_2SO_4 或 $HClO_4$ 溶液中水蒸气蒸馏(>125℃) 20%$HClO_4$ 溶液(用 H_2BO_3 饱和)蒸馏	
Cl	Cl_2	在平菲尔特管中用浓硫酸分解	
Br	Br_2	(1) 与 H_2TeO_4(或 $KMnO_4$)+HAc 或 $KH(IO_3)_2+HNO_3$ 蒸馏 (2) 用 0.8mol·L^{-1}铬酸-7mol·L^{-1}硫酸混合液处理	与 Cl^- 分离
I	I_2	(1) 试样用 $K_2Cr_2O_7$ 与稀 H_2SO_4，于 80℃下处理，加草酸，通空气加热蒸馏 (2) 加 NO_2^- 或 Fe^{3+} 或 $Fe^{2+}+CrO_4^{2-}$ 蒸馏	与 Cl^-、Br^- 分离
Mn	H_2MnO_4	在含 IO_4^- 的 10mol·L^{-1}硫酸中蒸馏	
Re	Re_2O_7	(1) 从发烟 $HClO_4$ 蒸发(≥200℃) (2) 热硫酸溶液 (约 200℃) 加浓硝酸蒸发；或硫酸溶液(260～270)℃水蒸气蒸馏 (3) $HClO_4$+HCl 或 H_2SO_4+HBr[(200～220)℃]蒸发	
Fe	$FeCl_3$	加盐酸蒸至小体积，通 HCl 气，(400～700)℃	与 SiO_3^{2-} 分离
Ru	RuO_4	(1) 在强氧化剂(如 BrO_3^-，ClO_4^- 或 MnO_4^-)存在下，从煮沸的 HNO_3 或 HNO_3-H_2SO_4 或 H_2SO_4 中蒸馏 (2) 在用氯气饱和的热碱溶液中通入空气或氯气，蒸馏 (3) 加 HCl-$HClO_4$ 或 HBr-$HClO_4$ 或 $HClO_4$-H_2SO_4 蒸馏	
O	OsO_4	(1) 从煮沸的 HNO_3 或 HNO_3-H_2SO_4 或 $H_2SO_4+KMnO_4$ 中蒸馏 (2) <40%(体积分数)HNO_3 中蒸馏	与 Ru 分离
Ir	IrO	加浓 H_2SO_4-$HClO_4$，通氯气，约 200℃下蒸馏	

第三节　有关蒸馏分离的某些数据

表 4-4 至表 4-8 列出了一些有机化合物二元混合的某些数据（正常沸点，恒沸点等）。

表 4-4　有机化合物的二元混合物的蒸馏特性

组分编号	组分名称	$\theta_{B.P.}$/℃	能与之成恒沸混合物的组分编号	组分编号	组分名称	$\theta_{B.P.}$/℃	能与之成恒沸混合物的组分编号
1	甲酸甲酯	32.0	2,4,5,7,8	44	己烷	68.7	45,46,47,48
2	2-甲基丁二烯	32.6	3,4,7	45	异丁基氯	68.9	46,47
3	氧化丙烯	34.5	7	46	1-溴丙烷	71.0	47
4	乙醚	34.6	5,7,10	47	甲基环戊烷	71.8	49
5	乙硫醇	35.5	7,8,10	48	碘乙烷	72.4	49,50
6	二甲基硫化物	36.0	7,8,10	49	四氯化碳	76.5	52,53,54,56,57,62
7	戊烷	36.1	8,9,11,12,10	50	乙酸乙酯	77.1	51,52,53,56,60,63
8	2-氯丙烷	36.5	10	51	1-氯丁烷	77.8	52,53,56,57,60,62,63
9	溴乙烷	38.4	10,12				
10	2-甲基-2-丁烯	38.5	11,12,13	52	亚硝酸丁酯	78.2	56,57,58,60,62,63
11	甲丙醚	39.1	12	53	乙醇	78.4	55～60,62,63,65
12	二氯甲烷	40.7	13,14	54	丙烯腈	78.5	58,64
13	甲醛	42.2	14,15,17	55	2,2-二甲基丙烷	79.2	58
14	碘甲烷	42.2	16,17	56	2-丁酮	79.6	57,58,64,65,66
15	3-氯丙烯	44.6	17,20	57	丙酸甲酯	79.8	58,60,63,64,66
16	1-氯丙烷	46.4	17,19,20	58	苯	80.1	59,62,63,66
17	二硫化碳	46.5	20,22	59	2,4-二甲基戊烷	80.5	—
18	丙胺	48.5	20	60	环已烷	80.7	62,63,65,66
19	丙醛	48.7	—	61	2,2,3-三甲基丁烷	80.9	—
20	环戊烷	49.3	22,24	62	甲酸丙酯	81.3	63～66,68
21	2,2-二甲基丁烷	49.7	—	63	乙腈	81.6	64,70
22	2-氯-2-甲基丙烷	51.0	24	64	2-丙醇	82.5	65,70
23	丙烯醛	52.5	—	65	1,2-二氯乙烷	83.47	66,67,70
24	甲酸乙酯	54.3	29	66	叔丁醇	82.9	68,70
25	二乙胺	55.5	26,27,28,29,30	67	噻吩	84.4	71
26	丙酮	56.5	27,28,29,30,31,33	68	氟代苯	84.7	—
27	1,1-二氯乙烷	57.4	28,29,30	69	3,3-二甲基戊烷	86.1	—
28	乙酸甲酯	57.8	29,30,31,33	70	三氯乙烯	87.1	71,76
29	2,3-二甲基丁烷	58.0	30,31,33	71	二乙氧基甲烷	87.9	72,74,75,76
30	己二烯	59.6	33,34	72	二乙基硫化物(二乙硫醚)	88.0	77,82
31	2-溴丙烷	60.0	33,36				
32	2-甲基戊烷	60.3	36	73	3-甲基-2-丁酮	88.9	75
33	三氯甲烷	61.3	36	74	乙酸异丙酯	89.0	76,77
34	乙丙醚	61.7	36	75	三乙胺	89.4	77,78,79,81
35	3-甲基戊烷	63.3	36,39	76	2-碘丙烷	89.5	77,82
36	甲醇	64.7	37,39,41,42,44,45	77	二丙醚	89.5	82
37	1-己烯	63.5	—	78	2,3-二甲基戊烷	89.8	—
38	亚硝基异丁酯	67.1	41,42,44,45,46,47	79	2-甲基己烷	90.0	—
39	1-丙硫醇	67.4	40,44,47	80	1-溴-2-甲基丙烷	91.5	82
40	二异丙醚	67.5	45,47	81	3-甲基己烷	91.9	—
41	2-氯丁烷	68.0	44	82	异丁酸甲酯	92.6	86
42	甲酸异丙酯	68.3	44,45,46,47,48	83	3-乙基戊烷	93.5	—
43	异丁胺	68.6	44,47	84	反 3-庚烯	95.7	—

续表

组分编号	组分名称	$\theta_{B.P.}$/℃	能与之成恒沸混合物的组分编号
85	顺 3-庚烯	95.8	—
86	丙烯醇	96.8	92,94,95,98,99,101,105,107,108,110
87	1,2-二氯丙烷	96.8	99,106
88	异戊腈	97.2	95,98,101,105,107,111
89	丙腈	97.1	92,95,99,105,109
90	1-丁硫醇	97.5	92,95,98,100,103,105,107
91	三氯乙醛	97.7	94,95,99,101,105,107,108,110
92	1-丙醇	97.8	94,95,98～101,105～108,110,111,113～115
93	*E*2-庚烯	98.0	—
94	甲酸异丁酯	98.2	95,101,102,107,108,109,111
95	庚烷	98.4	97～99,102,104,106～112,114～117
96	顺 2-庚烯	98.5	—
97	1-氯乙基乙醚	98.5	98,105
98	二溴甲烷	98.6	105
99	丙酸乙酯	99.1	101,102,105,107,109,111,113
100	2,2,4-三甲基戊烷	99.2	—
101	1-氯-3-甲基丁烷	99.4	102,104～107,109,110,116,118
102	仲丁醇	99.5	105～108,110,114,116
103	顺 1,2-二甲基环戊烷	99.5	—
104	甲酸	100.6	105～108,111,113,115～117
105	甲基环己烷	100.9	106～118
106	1,4-二氧六环	101.1	107～109,111,114,115
107	硝基甲烷	101.2	108～117,119,120
108	1 溴丁烷	101.6	109,110,114,116,117,119,120
109	叔戊醇	101.7	110,111,114～119
110	乙酸丙酯	101.8	111,112,115～117
111	3-碘丙烯	101.8	112,114,116～119
112	缩乙醛	102.0	114～116,122
113	丁烯醛	102.2	114～117
114	丁酸甲酯	102.3	115～117
115	1-碘丙烷	102.5	116,117
116	3-戊醇	102.7	—
117	2-戊酮	103.3	—
118	异丁腈	103.9	—
119	甲酸丁酯	106.0	120,124,130
120	3,3-二甲基-2-丁酮	106.2	124,126,130
121	2,2,3,3-四甲基丁烷	106.3	—
122	1-溴-2-氯乙烷	106.7	124
123	2,2-二甲基己烷	106.8	—
124	异丁醇	108.0	125,129～131
125	2,5-二甲基己烷	109.1	130,131,133

组分编号	组分名称	$\theta_{B.P.}$/℃	能与之成恒沸混合物的组分编号
126	二丙胺	109.2	127,130
127	2,4-二甲基己烷	109.4	—
128	2,2,3-三甲基戊烷	109.8	—
129	异丙酸乙酯	110.1	130,136
130	甲苯	110.6	133,134,136
131	三氯硝基甲烷	111.9	133,141
132	1,3-二甲基己烷	112.0	—
133	3-甲基-2-丁醇	112.9	148
134	2,3,4-三甲基戊烷	113.5	—
135	1,1,2-三氯乙烷	113.9	138,150
136	硝基乙烷	114.0	144,149,150
137	2,3,3-三甲基丙烷	114.8	—
138	吡啶	115.4	141,142,144,149,150,154,159～161
139	2,3-二甲基己烷	115.6	—
140	2-甲基-3-乙基戊烷	115.6	—
141	3-戊醇	115.6	148,154
142	异戊酸甲酯	116.7	144,148,154,158,159
143	丁腈	117.5	144,161,162
144	丁醇	117.5	148,149,154,155,160～166
145	2-甲基庚烷	117.6	—
146	3,4-二甲基己烷	117.7	—
147	4-甲基庚烷	117.7	—
148	3-氯-1,2-环氧丙烷	117.9	149,150,158,160～162,164,165
149	乙酸异丁酯	118.0	154,155,158～162,164
150	乙酸	118.1	159～162,164,166
151	3-甲基-3-乙基戊烷	118.3	—
152	3-乙基己烷	118.5	—
153	3-甲基庚烷	118.9	—
154	4-甲基-2-戊醇	119.0	—
155	1-氯-2-丙酮	119.0	156～158,160,163～165,170
156	反 1,4-二甲基环己烷	119.3	—
157	1,1-二甲基环己烷	119.5	—
158	2-戊醇	119.7	160,161,164～166,171,173
159	2-碘丁烷	120.0	—
160	顺 1,3-二甲基环己烷	120.1	162,164～166,168,171,175
161	1-溴-3-甲基丁烷	120.4	162,164,165,167～169,171,173
162	1-碘-2-甲基丙烷	120.4	163～165,169,171,173,175
163	异丁酸异丙酯	120.5	—
164	四氯乙烯	120.8	165～169,171,173,175～177
165	丁酸乙酯	121.0	166,173,176
166	异丁醚	122.3	172,174～178
167	丙酸丙酯	122.4	168,171,173,176
168	3-己酮	123.3	169,173,175
169	甲酸异戊酯	123.3	171,173,176,178
170	反 1,2-二甲基环己烷	123.4	—

续表

组分编号	组分名称	$\theta_{B.P.}$/℃	能与之成恒沸混合物的组分编号	组分编号	组分名称	$\theta_{B.P.}$/℃	能与之成恒沸混合物的组分编号
171	硝基异丁酯	123.5	173	196	戊醇	137.8	197,201,206
172	顺 1,4-二甲基环己烷	124.3	—	197	对二甲苯	138.3	202,203
173	2-甲氧基乙醇	124.4	175,176,179	198	两个烯丙基硫〔(CH_2=$CHCH_2$)$_2$S〕	138.6	199, 200, 202, 203, 207,208
174	反 1,3-二甲基环己烷	124.4	—				
175	乙酸丁酯	125.0	176,178～180	199	间二甲苯	139.1	200 ～ 202, 204, 205, 207～210
176	辛烷	125.6	182,183,185				
177	碳酸二乙酯	125.8	179,180,182,184,185	200	二异丁胺	139.5	208
178	1-氯-2-丙醇	127.0	184,185,187,189	201	戊腈	140.8	206
179	2-己酮	127.5	180	202	环戊醇	140.9	206
180	2-氯乙醇	128.8	182 ～ 185, 187, 189, 191	203	丙酸	141.1	204,206,209～213
				204	1,2-二溴丙烷	141.6	205
181	顺 1,2-二甲基环己烷	129.7	—	205	乙酸异戊酯	142.1	206,208,210,212,213
182	异亚丙基丙酮	130.0	183～185	206	丁醚	142.1	207,210～213
183	氯乙酸甲酯	130.0	184～187,189	207	丁酸丙酯	142.7	208,210～212
184	1-碘丁烷	130.4	185～187,190,192	208	4-庚酮	143.7	210,211,213,218
185	异戊醇	130.6	186,187,189,191,192	209	3-皮考啉	144.0	—
186	环戊酮	130.7	193	210	氯乙酸乙酯	144.2	211～213,218
187	1,2-二溴甲烷	131.5	190,193,194	211	邻二甲苯	144.4	212
188	乙基环己烷	131.8	—	212	2-甲氧基乙酸乙酯	144.6	214,216,218,219
189	氯代苯	131.7	190,193	213	1,1,2,2-四氯乙烷	145.9	214,215,217,219
190	2-氯-1-丙醇	133.7	192	214	正甲酸三乙酯	146.0	—
191	异丁酸丙酯	133.9	196	215	丙酸丁酯	146.8	—
192	异戊酸乙酯	134.3	193	216	硝酸异戊酯	147.5	217
193	2-乙氧基乙醇	135.5	194,195,197,199	217	异丁酸丁酯	147.5	218,219
194	乙苯	136.2	195,196,198,203	218	1-碘-3-甲基丁烷	148.2	219
195	丙酸异丁酯	136.8	197,199,201,202	219	乙酸戊酯	148.8	—

表 4-5　有机化合物二元恒沸混合物[①]

A[②]	B	$\theta_{B.P.}$[③]/℃	w_A/%	A[②]	B	$\theta_{B.P.}$[③]/℃	w_A/%	A[②]	B	$\theta_{B.P.}$[③]/℃	w_A/%
1	2	22	50	10	11	36	72	25	28	53	—
	4	28	56		12	36	48		29	55	62
	5	27	30		13	35	68		30	55	—
	7	22	53	11	12	45	43	26	27	58	30
	8	28	60	12	13	45	41		28	55	50
2	3	32	40		14	40	79		29	46	42
	4	33	52	13	14	39	43		30	47	45
	7	34	90		15	41	80		31	54	42
3	7	27	57		17	37	54		33	65	80
4	5	31	60	14	16	42	85	27	28	56	—
	7	33	70		17	41	60		29	56	58
	10	34	88	15	17	41	50		30	56	77
5	7	32	50		20	41	63	28	29	51	50
	8	36	45	16	17	42	44		30	51	60
	10	33	60		19	46	—		31	56	68
6	7	33	45		20	44	64		33	65	23
	8	36	—	17	20	44	67	29	30	57	58
	10	34	45		22	43	62		31	58	50
7	8	32	48	18	20	47	52		33	55	53
	9	33	50	20	22	47	50	30	33	55	68
	11	35	75		24	42	55		34	60	95
	12	36	51	22	24	48	65	31	33	62	65
8	10	34	61	24	29	45	52		36	46	86
9	10	35	80	25	26	51	62	32	36	50	74
	12	38	80		27	52	55	33	36	53	87

续表

A②	B	$\theta_{B.P.}$③/℃	w_A/%	A②	B	$\theta_{B.P.}$③/℃	w_A/%	A②	B	$\theta_{B.P.}$③/℃	w_A/%
34	36	55	76	52	58	78	75	74	77	86	50
35	36	50	74		60	76	63	75	77	89	—
	39	61	66		62	77	65	76	77	89	65
36	37	49	27		63	77	—		82	88	80
	39	58	35	53	55	—	26	77	82	90	25
	41	53	20		56	76	46		82	90	61
	42	57	33		57	72	33	82	86	90	72
	44	49	27		58	68	32	86	92	97	74
	45	53	23		59	—	29		94	93	52
38	41	66	62		60	65	30		95	84	37
	42	65	60		62	72	41		98	86	20
	44	65	54		63	72	56		99	93	54
	45	66	67		65	70	37		101	88	29
	46	67	95	54	58	73	47		105	85	42
	47	66	68		64	72	56		107	89	57
39	40	66	65	55	58	76	46		108	89	30
	44	64	53	56	57	79	60		110	95	52
	47	66	64		58	78	44	87	99	最大	—
40	45	69	—		64	78	68		106	最大	—
	47	68	80		65	最大	—	88	95	95	52
41	44	66	57		66	79	69		98	96	—
42	44	57	48	57	58	79	52		101	97	20
	45	65	48		60	75	52		105	95	79
	46	66	55		63	76	70		109	94	—
	47	61	55		64	76	62		111	96	—
	48	66	62		66	78	63	89	92	90	50
43	44	66	52	58	59	75	48		95	80	—
	47	68	59		62	78	53		99	94	40
44	45	66	45		63	73	66		105	85	45
	46	67	50		66	74	63		109	95	55
	47	68	75	60	62	75	52	90	92	92	59
	48	68	24		63	62	67		95	95	49
45	46	69	95		65	74	50		98	95	72
	47	68	63		66	71	63		100	95	50
46	47	69	58	62	63	76	67		103	96	48
47	49	72	68		64	76	64		105	97	58
48	49	最小	—		65	84	10		107	93	—
	50	70	78		66	78	60	91	94	100	60
49	52	75	70		68	79	78		95	93	53
	53	65	80	63	64	74	52		99	101	—
	54	66	79		70	75	29		101	97	85
	56	74	71	64	65	75	57		105	94	57
	57	76	75		70	75	30		107	93	65
	62	75	60	65	66	76	78		108	96	—
50	51	76	35		67	83	—		110	103	50
	52	76	71		70	82	43		114	103	45
	53	72	69	66	68	76	30		115	97	—
	56	77	82		70	76	67		116	103	23
	60	73	54	67	71	83	—	92	94	93	40
	63	75	77	70	71	89	54		95	87	36
51	52	77	48		75	86	88		98	90	26
	53	66	80	71	72	86	65		99	93	51
	56	77	82		74	88	58		100	85	41
	57	79	48		75	86	—		101	89	31
	60	78	64		76	86	63		105	86	35
	62	76	62	72	77	89	25		106	95	55
	63	67	67		82	91	56		107	89	53
52	56	77	70	73	75	88	—		110	94	40
	57	78	88	74	76	87	40		111	90	29

续表

A②	B	$\theta^{③}_{B.P.}$/℃	w_A/%	A②	B	$\theta^{③}_{B.P.}$/℃	w_A/%	A②	B	$\theta^{③}_{B.P.}$/℃	w_A/%
92	113	97	—	104	116	105	33	112	114	102	45
	114	94	47		117	105	32		115	101	40
	115	90	30	105	106	94	55		116	102	25
94	95	90	50		107	81	61		122	108	35
	101	94	50		108	99	45	113	114	101	—
	102	95	60		109	92	60		115	100	—
	107	95	68		110	95	—		116	101	—
	108	95	65		111	99	30		117	101	—
	109	97	81		112	100	60	114	115	101	44
	111	96	62		113	100	—		116	101	45
95	97	96	52		114	97	55		117	102	50
	98	95	42		115	99	60	115	116	101	65
	99	93	53		116	95	60		117	101	65
	102	89	62		117	95	60	119	120	106	38
	104	78	44		118	85	60		124	103	60
	106	92	56	106	107	101	44		130	106	70
	107	80	63		108	98	47	120	124	105	42
	108	97	50		109	101	80		126	104	—
	109	92	74		111	98	44		130	106	85
	110	94	—		114	101	—	122	124	100	—
	111	97	52		115	99	40	124	125	99	42
	112	98	72	107	108	90	50		129	105	52
	114	95	65		109	93	49		130	101	45
	115	97	60		110	98	45		131	102	32
	116	93	65		111	89	—	125	130	107	65
	117	93	66		112	95	65		131	107	45
97	98	96	28		113	99	—		133	104	32
	105	97	65		114	98	50	126	127	108	54
98	105	96	75		115	89	42		130	108	53
99	101	98	55		116	99	55	129	130	110	
	102	96	53		117	99	56		136	108	73
	105	94	53		119	99	60	130	133	106	62
	107	96	65		120	101	—		134	109	60
	109	98	62	108	109	98	74		136	106	75
99	111	98	65		110	100	52	131	133	106	80
	113	98	75		114	99	65		141	107	82
101	102	91	71		116	100	63	133	148	109	52
	104	80	67		117	100	63	135	138	最大	—
	105	98	64		119	100	75		150	106	70
	106	97	44		120	101	86	136	144	108	55
	107	88	52	109	110	99	42		149	112	60
	109	96	73		111	97	25		150	112	70
	110	98	60		114	102	—	138	141	117	45
	116	98	75		115	97	30		142	115	52
	118	91	65		116	101	40		144	119	29
102	105	90	41		117	101	42		149	114	—
	106	98	40		118	99	58		150	140	47
	107	99	54		119	101	65		154	115	60
	108	93	30	110	111	99	44	141	148	111	46
	110	96	52		112	101	68		154	115	35
103	114	98	59		115	99	54	142	144	113	60
	116	98	58		116	101	60		148	115	55
104	105	80	46		117	101	65		154	116	45
	106	113	43	111	112	100	67		158	116	80
	107	97	45		114	101	65		159	116	72
	108	81	65		116	100	35	143	144	113	50
	111	85	35		117	101	66		161	110	50
	113	95	—		118	93	68		162	108	46
	115	82	36		119	100	75	144	148	112	43

续表

A②	B	$\theta_{B.P.}^{③}$/℃	w_A/%	A②	B	$\theta_{B.P.}^{③}$/℃	w_A/%	A②	B	$\theta_{B.P.}^{③}$/℃	w_A/%
144	149	114	50	161	169	120	76	178	189	122	55
	154	114	30		171	118	68	179	180	129	25
	155	112	43		173	111	20	180	182	130	33
	160	108	43	162	163	119	53		183	128	85
	161	111	31		164	119	60		184	119	38
	162	110	30		165	119	64		185	128	75
	163	115	54		169	117	70		187	122	66
	164	109	29		171	117	60		189	120	42
	165	116	64		173	110	75		191	128	94
	166	113	48		175	120	—	182	183	129	58
148	149	115	50	163	164	119	55		184	128	44
	150	115	64	164	165	119	57		185	129	76
	158	113	60		166	119	65	183	184	125	42
	160	114	65		167	120	—		185	125	60
	161	111	63		168	118	55		186	130	—
	162	111	47		169	118	65		187	128	44
	164	110	52		171	117	70		189	126	60
148	165	116	75		173	110	75	184	185	123	72
149	154	116	—		175	120	79		186	129	60
	155	117	70		176	120	92		187	129	85
	158	116	68		177	119	74		190	123	70
	159	116	70	165	173	118	68		192	130	—
	160	114	62		176	118	60	185	186	130	42
	161	117	72	166	171	121	—		187	124	31
	162	116	50		173	115	52		189	124	34
	164	115	53		174	120	28		191	130	53
150	159	111	30		176	122	10		192	130	58
	160	109	45		177	121	35	186	193	130	73
	161	109	62		178	118	65	187	190	128	77
	162	109	37	167	168	122	60		193	128	77
	164	107	39		171	122	59		194	131	90
154	160	112	53		173	118	62	189	190	126	64
155	156	114	—		176	118	60		193	127	68
	157	114	—	168	169	123	50	191	196	133	81
	158	116	68		173	119	57	192	193	130	58
	160	114	—		175	123	—	193	194	128	48
	163	117	50	169	171	122	46		195	131	35
	164	118	—		173	119	60		197	129	50
	165	117	53		176	116	55		199	129	51
	170	114	—		178	123	70	194	195	136	30
158	160	113	38	171	173	115	56		196	130	60
	161	115	26	173	175	119	48		198	136	89
	164	113	34		176	110	48		203	131	72
	165	119	47		179	121	56	195	197	137	85
	166	115	41	175	176	119	52		199	134	—
	171	115	52		178	125	75		201	136	73
	173	120	96		179	125	68		202	136	72
160	162	119	40		180	126	69	196	197	131	42
	164	118	—	176	182	121	65		201	136	58
	165	117	50		183	123	60		206	134	50
	166	120	72		185	120	65	197	202	132	62
	168	116	63	177	179	126	65		203	132	—
	171	114	59		180	126	72	198	199	138	52
160	175	118	63		182	126	6		200	135	68
161	162	119	—		184	124	70		202	135	67
	164	119	52		185	125	73		203	135	60
	165	120	65	178	184	120	45		207	139	70
	167	120	75		185	127	81		208	138	25
	168	120	45		187	125	62	199	200	137	49

续表

A②	B	$\theta^{③}_{B.P.}$/℃	w_A/%	A②	B	$\theta^{③}_{B.P.}$/℃	w_A/%	A②	B	$\theta^{③}_{B.P.}$/℃	w_A/%
199	201	136	—	203	213	140	60	208	218	143	65
	202	139	60	205	206	141	55	210	211	140	58
	204	138	80		208	142	75		212	145	38
	205	136	50		210	142	60		213	147	27
	207	139	—		212	141	80		218	140	49
	208	139	90		213	150	32	211	212	141	50
	209	最小	—	206	207	142	55	212	214	143	51
199	210	137	68		210	140	55		216	144	87
200	208	137	68		211	142	78		218	141	65
201	206	130	42		212	138	70		219	144	92
202	206	137	39		213	148	70	213	214	151	61
	210	138	50	207	208	143	53		215	152	55
	212	139	25		210	142	53		217	151	65
203	204	134	33		211	143	55		219	153	40
	206	136	45		212	143	68	216	217	147	40
	210	140	61	208	210	143	53	217	218	146	42
	211	135	43		211	142	42		219	148	90
	212	147	36		213	143	—	218	219	146	60

① 此表按恒沸点由低到高，组分编号由小到大的次序排列。使用法举例：表第二行，A 为 1，B 为 4，w_A 为 56，$\theta_{B.P.}$ 为 28℃，即表示甲酸甲酯占 56%，乙醚占 44%的恒沸混合物，在 0.1013MPa 压力下的沸点为 28℃。其他二元恒沸混合物体系的相关数据参见《分析化学手册》(第二版) 第一分册中表 1-58。

② “A”和“B”栏所列为恒沸点混合物的组分，其名称见表 4-4。

③ $\theta_{B.P.}$为 0.1013MPa 压力下的恒沸点（℃）；w_A 为恒沸点混合物中 A 组分的质量分数；“最大”——说明恒沸点最大；“最小”——说明恒沸点最小。

表 4-6 二元共沸混合物

A	B	共沸数据			
		$\theta_{B.P.}$/℃	w_A/%	p/MPa	类型
氨	氯乙烯	38.6	88	1.52	最大①
苯胺	正辛烷	103.80	0.3	0.0533	最小
苯胺	壬烷	148.94	13.2	0.1013	最小
苯胺	正三癸烷	182.93	86.2	0.1013	最小
苯胺	正三癸烷	174.20	85.4	0.0800	最小
苯胺	正三癸烷	167.42	84.2	0.0667	最小
苯胺	正三癸烷	159.43	85.4	0.0533	最小
苯胺	苯酚	185.67	58.1	0.1013	最大
		177.21	57.1	0.0800	最大
		170.73	57.0	0.0667	最大
		163.14	56.6	0.0533	最大
苯胺	正十一烷	175.31	57.5	0.1013	最大
乙酸	苯乙烯	116.8	85.7	0.1013	最小
		60	88.3	0.01201	最小
		46.3	81.0	0.00666	最小
乙酸	甲苯	104.6	45.1	0.1013	最大
丙酮	戊烷	31.86	25.8		
丙烯醛	水	18.35	98.72	0.0267	最小
苯	环己烷			0.101～1.824	
丁醇	环己烷		7.4	0.1013	
丁醇	甲苯	105.5	32.2	0.1013	最小
氯仿	乙丙醚	64.5	47	0.0924	
氯仿	甲乙硫醚	66.6	4	0.1013	最大
氯乙酰氯	四氯化钛	105	87	0.1013	最小
三氯乙烯	二丙醚			0.1013	非共沸
三氯乙烯	二乙硫醚			0.1013	非共沸
乙二醇	间二甲苯	135.1		0.1013	最小

续表

A	B	共沸数据			
		$\theta_{B.P.}$/℃	w_A/%	p/MPa	类型
乙二醇	对二甲苯	134.1		0.1013	最小
2-甲基丁二烯	甲醇	30.0	84.6	0.1013	最小
异丙醇	硼酸异丙酯		94.6	0.1013	最小
异丁醇	间二甲苯	107.2	93	0.1013	
异丁醇	对二甲苯	107.1	92	0.1013	
异丁醇	邻二甲苯			0.1013	非共沸
异丁醇	1,4-二氧六环				非共沸
异丁醇	甲苯	101.2	44.0	0.1013	最小
对甲基吡啶	2-甲基喹啉				非共沸
氯化镁	氯化钾		33.3②	0.1013	最大
甲酸甲酯	己烷	29.6	84.9	0.1013	最小
甲酸甲酯	2-甲基丁二烯	25.75	51.5	0.1013	最小
甲酸甲酯	三甲基乙烯	24.6	57.6	0.1013	最小
甲醇	2-甲基丁二烯	30.7	8	0.1013	最小
甲醇	2-甲基-1-丁烯	27.6	6.5	0.1013	最小
甲醇	2-甲基-2-丁烯	33	10	0.1013	最小
甲醇	3-甲基-1-丁烯	1.6	4.0	0.1013	最小
甲醇	1-戊烯	26.8	8.5	0.1013	最小
甲醇	二氯甲烷	37.2	15.4	0.100	最小
甲基丙烯酸	水	99.3	23.1	0.1013	最小
甲基环己烷	硝酸甲酯	81.7	60.5	0.1013	最小
甲基环己烷	丙酸甲酯	79.3	11.5	0.1013	最大
甲基肼	水	102～106	32～36	0.1013	最大
丙酸甲酯	硝基甲烷	—	—	—	非共沸
硝酸	水	—	66.2	0.1013	最小
丙酸	水	99.2	4.35	0.1013	最小
苯酚	正三癸烷	180.56	83.1	0.1013	最小
苯酚	正三癸烷	172.24	82.3	0.0800	最小
苯酚	正三癸烷	165.87	82.1	0.0667	最小
苯酚	正三癸烷	162.20	81.8	0.0533	最小
1,1,2,2-四氯乙烷	邻二甲苯	147	70.2	0.1013	最大

① “最大”指恒沸点最大，“最小”指恒沸点最小。

② 假定为混合二聚体或 $RMgCl_2$。

表 4-7　用不同试剂蒸馏时各元素（20～100mg）近似挥发的质量分数[1]

试剂 / w/% / 元素	HCl-$HClO_3$	HBr-$HClO_3$	HCl-H_3PO_4-$HClO_3$	HBr-H_3PO_4-$HClO_3$	HCl-H_2SO_4	HBr-H_3PO_4
As	30	100	30	100	100	100
As(Ⅴ)	5	100	5	100	5	100
Au	1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
B	20	20	10	10	50	10
Cr(Ⅲ)	99.7	40	99.8	40	0	0
Ge①	50	70	10	90	90	95
Hg(Ⅰ)	75	75	75	75	75	90
Hg(Ⅱ)	75	75	75	75	75	90
Mn	0.1	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Mo	3	12	0	0	5	4
Os②	100	100	100	100	0②	0②
P	1	1	1	1	1	1
Re	100	100	80	100	90	100
Ru	99.5	100	100	100	0	0
Sb(Ⅲ)	2	99.8	2	99.8	33	99.8
Sb(Ⅴ)	2	99.8	0	99.8	2	98

续表

元素 \ 试剂 w/%	$HCl-HClO_3$	$HBr-HClO_3$	$HCl-H_3PO_4-HClO_3$	$HBr-H_3PO_4-HClO_3$	$HCl-H_2SO_4$	$HBr-H_3PO_4$
Bi	0.1	1	0	1	0	1
Se(Ⅳ)	4	2～5	2～5	2～5	30	100
Se(Ⅵ)	4	5	5	5	20	100
Sn(Ⅱ)	99.8	100	0	99.8	1	100
Sn(Ⅳ)	100	100	0	100	30	100
Te(Ⅱ)	0.5	0.5	0.1	0.5	0.1	10
Te(Ⅳ)	0.1	0.5	0.1	1	0.1	10
Tl③	1	1	1	1	1	1
V	0.5	2	0	0	0	0

① 在HCl和HBr发烟以前，H_2SO_4和$HClO_4$溶液加热到200℃。
② 在(200～220)℃之间，Os不会从H_2SO_4溶液中挥发出来，但在(270～300)℃间则完全挥发。
③ 如是Tl^{+1}，则Tl蒸馏不出来。

表 4-8 Se、Os和Ru在不同磷酸体系中蒸馏的回收率[1]

磷酸体系①	θ/℃	蒸馏后回收率 w/%		
		Se	Os	Ru
$NH_4Br(5.6)+KIO_3(2.25)$	220	83～85	0	0
	240	93～95	0	0
	250	98～99	0	0
	260	89～99	0	0
	270	94～96	0	0
$Ce(SO_4)_2(225)$	210	0	60～70	0
	250	0	85～90	0
	280	0	98～99	0
	285	0	99	0
$K_2Cr_2O_7(113)$	180	0	0	95
	210	0	0	99
	230	0	0	100
	240	0	0	100

① 括号内的数据是H_3PO_4体系中各个物质的浓度，单位为$g \cdot L^{-1}$。

第四节 理论板值

一、理论板值的测定

应用分馏法分离混合物时，要选用分离效率适当的分馏柱，评价分馏柱分离效率一般用“理论板值”表示。一个理论板值相当于一次理想的蒸馏所达到的效率。例如8个理论板值，就是说通过分馏后达到相当于进行8次理想蒸馏的效果。

“理论板值”通常可用两种方法测定：

(1) 利用蒸气压数据（见表4-9）根据下面公式计算而得。

$$N=\frac{\lg\left[\left(\frac{x}{1-x}\right)_{\text{蒸馏液}}\cdot\left(\frac{1-x}{x}\right)_{\text{器}❶}\right]}{\lg\left(\frac{p_A^\circ}{p_B^\circ}\right)}$$

式中 N——理论板值；

x——混合液中沸点较低组分的摩尔分数；

p_A°和p_B°——分别为混合液中组分A和组分B的蒸气压，A为沸点较低的组分。

❶ 器表示放在蒸馏器中被分馏的混合液。

〔例〕 欲蒸馏分离2-甲基戊烷(A)和3-甲基戊烷（B）的混合液，从表4-4可看出它们的编号分别为32和35，其混合液是不成恒沸混合物的。

查表4-9 $p_A^\circ/p_B^\circ=0.04143$

例如：欲蒸馏的混合液含2-甲基戊烷的摩尔分数为0.2，蒸馏后欲在蒸馏液中得到它的摩尔分数为0.9，则在全回流中所需的近似塔板值为

$$N=\frac{\log_{10}[(0.9/0.1)\cdot(0.8/0.2)]}{0.04134}=38$$

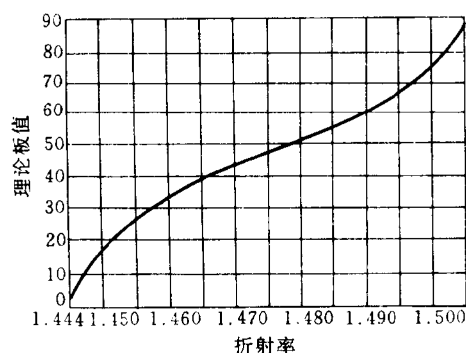


图4-1 二氯乙烷-苯的理论板值与折射率曲线

（2）理论板值还可用下法测定 应用一个二元混合液（如四氯化碳-苯、二氯乙烷-苯、正庚烷-甲基环己烷），放入蒸馏瓶中，与分馏操作相同的方法进行操作，柱平衡后同时从柱顶及瓶里取出样品，测定其折射率（n_D），应用曲线（见图4-1）查出柱顶及瓶中样品相应的理论板值，二者之差即为该条件下（全回流或某一回流比）的理论板值。

表4-9 二元混合物的蒸气压比

组分		$\lg\left(\frac{p_A^\circ}{p_B^\circ}\right)$	组分		$\lg\left(\frac{p_A^\circ}{p_B^\circ}\right)$	组分		$\lg\left(\frac{p_A^\circ}{p_B^\circ}\right)$
A	B		A	B		A	B	
4	9	0.08276	58	65	0.04863	84	85	0.00071
	11	0.06897		67	0.05427			
7	10	0.03454					93	0.03635
11	14	0.04955		68	0.06745		95	0.03740
16	22	0.09392	59	60	0.00310		96	0.04200
				61	0.00493		100	0.04691
20	21	0.00674	60	61	0.00186	85	93	0.03564
24	26	0.03361		69	0.06851			
	28	0.05729	61	69	0.13134		95	0.03667
27	33	0.05328	62	67	0.03954		96	0.04127
	34	0.06173	69	77	0.04478		100	0.04621
29	34	0.05219		78	0.04729	86	102	0.04167
31	34	0.02428		79	0.05098		106	0.06044
32	34	0.02018				88	106	0.05188
	35	0.04134	70	74	0.02624		108	0.05741
34	35	0.02215	73	74	0.00144		110	0.06176
				82	0.04267	92	102	0.02860
35	40	0.05870	74	82	0.04182	93	95	0.00104
40	44	0.01722	77	78	0.00370			
	48	0.06816					96	0.00566
41	45	0.01040		79	0.00724		100	0.01109
46	48	0.00258		81	0.03055		103	0.01488
49	58	0.04736		83	0.05192		105	0.03225
	60	0.05518	78	79	0.00344	94	99	0.01244
50	57	0.03870		81	0.02642			
	58	0.04173					104	0.03192
	62	0.06030		83	0.04706		106	0.03910
			79	81	0.02312		110	0.04885
53	64	0.07080		83	0.04388		116	0.06032
	66	0.07766	81	83	0.02077	95	96	0.00461
55	59	0.01698		84	0.04670			
	60	0.02008					100	0.01015
	61	0.02169		85	0.04741		103	0.01391
56	62	0.02408	83	84	0.05395		105	0.03132
57	62	0.02161		85	0.02655	96	100	0.00556
	67	0.06053		93	0.06212		103	0.00931

续表

组分 A	组分 B	$\lg\left(\frac{p_A^\circ}{p_B^\circ}\right)$
96	105	0.02672
98	108	0.03980
99	114	0.03541
	116	0.04805
	117	0.05604
100	103	0.00363
	105	0.02079
102	109	0.03575
103	105	0.01728
110	114	0.00696
	119	0.05682
	120	0.05680
114	119	0.04986
	120	0.05256
116	117	0.00788
	119	0.04387
	120	0.04579
117	119	0.03587
	120	0.03792
119	129	0.05311
120	129	0.05146
121	123	0.00452
	125	0.38892
	127	0.05591
	128	0.04051
123	125	0.02875
	127	0.03177
	128	0.03647
125	127	0.00401
	128	0.00897
	132	0.03490
	134	0.05302
127	128	0.00498
	132	0.03087
	134	0.04896
128	132	0.02562
	134	0.04355
132	134	0.01802
	137	0.03331
	139	0.04392
	140	0.04433
134	137	0.01540
	139	0.02579
	140	0.02988
	145	0.05056
	146	0.05116
	147	0.04790
	151	0.05702
	152	0.06111

组分 A	组分 B	$\lg\left(\frac{p_A^\circ}{p_B^\circ}\right)$
134	153	0.06587
137	139	0.01013
	140	0.01062
	145	0.03466
	146	0.03536
	147	0.03538
	151	0.04133
	152	0.04517
	153	0.04989
	156	0.05389
	157	0.05605
139	140	0.00052
	145	0.02478
	146	0.02554
	147	0.02551
	151	0.03168
	152	0.03544
	153	0.04020
	156	0.04446
	157	0.04666
	160	0.05333
140	145	0.02419
	146	0.02496
	147	0.02492
	151	0.03109
	152	0.03482
	153	0.03958
	156	0.04384
	157	0.04603
	160	0.05268
141	144	0.03107
142	149	0.01714
	163	0.04980
	165	0.05628
144	158	0.03231
145	146	0.00094
	147	0.00076
	151	0.00733
	152	0.01077
	153	0.01554
	156	0.02030
	157	0.02255
	160	0.02916
146	151	0.00636
	152	0.00977
	153	0.01449
	156	0.01924

组分 A	组分 B	$\lg\left(\frac{p_A^\circ}{p_B^\circ}\right)$
146	157	0.02148
	160	0.02800
147	151	0.00658
	152	0.01002
	153	0.01478
	156	0.01956
	157	0.02181
	160	0.02840
149	165	0.03916
	166	0.05485
150	163	0.03123
	165	0.03776
	167	0.05585
	169	0.06768
151	152	0.00329
	153	0.00798
	156	0.01280
	157	0.01503
	160	0.02150
151	170	0.06021
152	153	0.00474
	156	0.00971
	157	0.01197
	160	0.01851
152	170	0.05772
153	156	0.00506
	157	0.00733
	160	0.01385
	170	0.05317
154	165	0.02554
	166	0.04122
156	157	0.00223
	160	0.00840
	170	0.04718
	172	0.05782
	174	0.05939
157	160	0.00637
	170	0.04488
	172	0.05549
	174	0.05706
160	170	0.03871
	172	0.04936
	174	0.05093
163	165	0.00650
	167	0.02455
	169	0.03632
165	167	0.01803
	168	0.02928
	169	0.03051

续表

组分		$\lg\left(\frac{p_A^0}{p_B^0}\right)$	组分		$\lg\left(\frac{p_A^0}{p_B^0}\right)$	组分		$\lg\left(\frac{p_A^0}{p_B^0}\right)$
A	B		A	B		A	B	
			189	192	0.02152	205	211	0.02879
167	169	0.01802		194	0.05243		214	0.04946
	175	0.04004					215	0.05922
168	179	0.05201	191	192	0.00508	206	214	0.04725
169	175	0.02683		194	0.02777			
	179	0.05294		195	0.03656		215	0.05681
				197	0.05392	207	214	0.03845
170	172	0.01045	192	194	0.02287		215	0.05041
	174	0.01196				208	215	0.03738
	176	0.02652		195	0.03148	211	213	0.01723
172	174	0.00151		197	0.04902			
	176	0.01591	192	199	0.05824		215	0.02839
			194	197	0.02520		219	0.05206
174	176	0.01439		199	0.03401	214	215	0.00998
175	182	0.07002					217	0.01846
176	181	0.04776	197	199	0.00876		219	0.03429
181	188	0.02360	199	206	0.03535			
182	187	0.00871		211	0.06145	215	217	0.00870
			203	209	0.02259		219	0.02451
	191	0.02692	204	208	0.02468	217	219	0.01582
	192	0.04600						
189	191	0.01272	205	207	0.00880			

二、理论板值与理论板高度的关系

比较不同规格的分馏柱效率时，通常还要用“理论板高度”表示。理论板高度与理论板值间的关系可用下式表示：

$$理论板高度=\frac{分馏柱有效高度}{全回流的理论板值}$$

全回流的理论板值是指无蒸出液馏出时分馏柱的理论板值（此时的理论板值最大），分馏柱有效高度对填充物式的分馏柱说，等于填充物的填充高度（cm）。

三、分馏柱选择示例

应用分馏法分离混合物时，由于混合物的沸点差异与所需柱的效率有密切关系，即须选用具有适当理论板值的分馏柱。例如两种沸点不同的烃类，要使它们彼此分离，所需分馏柱的理论板值如表 4-10 所示。

表 4-10　沸点差与所需理论板值

沸点差/℃(0.1013MPa)	所需的理论板值	沸点差/℃(0.1013MPa)	所需的理论板值
1.5	100	5.0	30
3.0	55	7.0	20

从表可知要分离沸点相差 3℃的烃类，需使用具有 55 个“操作理论板值”的分馏柱（操作理论板值是指在实际操作条件下的理论板值，小于全回流理论板值）。

第五节 氢化物分离法

表 4-11 部分氢化物的性质

元素	氢化物	熔点/℃	沸点/℃	ΔH_f°(25℃)/kJ·mol
As	AsH_3	−116.9	−62.5	66.5
Bi	BiH_3		−22	278
Ge	GeH_4	−165.9	−88.5	90.4
Pb	PbH_4		−13	250
Sb	SbH_3	−88	−18.4	145
Se	H_2Se	−65.7	−41.3	85.8
Sn	SnH_4	−150	−51.8	163
Te	H_2Te	−51	−2.3	154
Cd	CdH_2			

表 4-12 氢化物的生成条件[2]

元素	还原剂	生成条件	生成方式
As	$NaBH_4$	1mol·L^{-1}HCl 液态氢气阱	分批
	$NaBH_4$	(1～3)mol·L^{-1}HCl	连续或分批
Pb	$NaBH_4$	0.5mol·L^{-1}HCl-0.8mol·$L^{-1}H_2O_2$	连续
Se	$NaBH_4$	(0.5～5)mol·L^{-1}HCl	连续
Sn	$NaBH_4$	(0.08～0.3)mol·L^{-1}HCl	连续
	$NaBH_4$	1%酒石酸	连续
As、Se	$NaBH_4$	(4～5)mol·L^{-1}HCl	连续
	KI-$SnCl_2$/HCl-Al	在浆状条件下	连续
Ge、Sn	$NaBH_4$	0.1mol·L^{-1}HCl	连续
As、Bi、Sb	$NaBH_4$	6mol·L^{-1}HCl	连续
As、Ge、Sb	$NaBH_4$	7%HCl，液氮阱①	连续
As、Sb、Se	$NaBH_4$	6mol·L^{-1}HCl	连续
As、Bi、Sb、Se、Te	$NaBH_4$	5mol·L^{-1}HCl	连续
As、Bi、Ge、Sb、Se、Sn	$NaBH_4$	15%HCl-10%H_2SO_4，液氮阱	分批
As、Bi、Ge、Sb、Se、Te	$NaBH_4$	10%HCl-20%H_2SO_4	连续
As、Bi、Ge、Pb、Sb、Se、Sn、Te	$NaBH_4$	2.4mol·L^{-1}HCl	连续

① 气相色谱法分离后，ICP-AES 检测。

表 4-13 氢化物分离法的应用[2]

元素	基体	辅助条件	分离后检测方法①
As	不锈钢、铸铁	液氮阱	AAS
	水、污水、土壤	锌粉压片还原	AAS
	血液、牛奶、脂肪、尿样	用 HNO_3/H_2SO_4 加 H_2O_2 消解	AAS
	烟草	用 $HNO_3/HClO_4$ 消化、液氮阱	AAS
	岩石、矿样	用 $HClO_4/HNO_3$/HF＋$KMnO_4$ 溶液消化、蒸发后残渣溶入稀盐酸中	AAS
	丙烯酸纤维	用苯萃取法除去氧化锑	AAS
	岩石、土壤	氢化物用 1mol·$L^{-1}AgNO_3$ 吸收	AAS
	生物样品	用 EDTA 除去干扰物	AAS
	鱼、生物和环境样品	灰化后再分离	AAS
	鱼组织	先后以 H_2O_2、$H_2SO_4/KMnO_4$、$K_2S_2O_8$ 处理，再以硫酸羟胺/NaCl 清洗	AAS
	海水、地下水	$Fe(OH)_3$ 共沉淀浮选分离后	AAS
	尿样、粪便	以 $Mg(NO_3)_2$-MgO 干燥，灰化	AAS
	茶、果树叶子	以邻二氮菲消除 Ni、Co 干扰	AAS
	农业样品	$HNO_3/HClO_4$ 消化	AES
	污泥、钢铁	HCl-HNO_3 消化，Zn 片还原	AES
	土壤	$HNO_3/HClO_4$ 消化	非色散 AFS
Bi	铜	以 $La(OH)_3$ 共沉淀除去 Cu 干扰	AAS
	污泥	HNO_3-H_2O_2、HNO_3-$HClO_4$-HF 干燥灰化	AAS
	血液、尿样	HNO_3-$HClO_4$ 氧化、灰化，以 HCl 溶解后	AAS

续表

元　素	基　　体	辅 助 条 件	分离后检测方法①
		注入 $NaBH_4$ 溶液	AAS
Bi	奶粉、血液	HNO_3 加压消化	AAS
	Ni 基合金	以 EDTA 除去 Ni 干扰	AAS
	岩石	$HF/HClO_4$ 消化、邻二氮非消除 Cr、Ni 干扰	AAS
	河水、海水	$Fe(OH)_3$ 共沉淀，浮选分离	AAS
	铝基合金、含硫矿石	溶解于 HCl/HNO_3 酒石酸铵	非色散 AFS
Ge	岩石	EDTA 除去干扰	AAS
	天然水	液氮阱富集	AAS
Pb	岩石、钢铁、水样	用 $K_2Cr_2O_7$，H_2O 或 $K_2S_2O_8$ 再以 $NaBH_4$ 还原	AAS
	饮用水	MnO_4 共沉淀剂除去 Ca 和 Ni 的干扰	AAS
	空气、水、植物	以酒石酸、KCN 消除干扰	AAS
Sb	血液、尿样	以苯萃取	AAS
	岩石	以 KI 预还原	AAS
	地质材料	H_2SO_4-HNO_3-$HClO_4$ 消化	AAS
	大气样品	纤维素滤皿富集 SCN^- 除 Cu	AAS
	井水、河水	$Fe(OH)_3$ 共沉淀、浮选分离	AAS
	生物样品	以 EDTA 螯合 Sb(Ⅲ)	AAS
	全血	KI-NH_2OH 还原	AAS
	硅半导体	HF 消化	非色散 AFS
	钢铁	HNO_3 消化，蒸发干燥，HCl 溶解	非色散 AFS
Se	奶粉	HNO_3-$HClO_4$ 消化	AAS
	鱼制品	HNO_3-H_2SO_4+0.1%V_2O_5+几滴 H_2O_2 消化	AAS
	玻璃	HCl-HNO_3-HF 在聚乙烯容器中消化、冷却、加 H_3BO_3 再加热	AAS
	金属、岩石、土壤、生物组织	在 O_2 或 Ar-O_2 中分解，生成的 SeO_2 以液氮冷却	AAS
	人类血　血清	HNO_3-$HClO_4$(210℃)最佳	AAS
	生物样品	离子交换树脂分离 Cu、Ni、Co	AAS
	血清	HNO_3-$HClO_4$-H_2SO_4 消化，添加 EDTA	AAS
	动物饲料	$HClO_4$-HNO_3 消化，HCl 溶解	色散 AFS 体系
	食品	HNO_3-$HClO_4$-H_2SO_4 消化	非色散 AFS
	H_3PO_4	$NaBH_4$ 还原	非色散 AFS
	土壤消化物	$La(OH)_3$ 共沉淀分离	非色散 AFS
	土壤萃取物	HCl-H_2O_2 消化，并将 Se(Ⅵ)预还原至 Se(Ⅳ)(KBr)	AES
Sn	天然水	以 KI 除去干扰物	AAS
	食品、岩石、矿样等	由 $Na_2C_2O_4$ 除去干扰，或借助水合 MnO_2 共沉淀	AAS
	岩石	以邻二氮非和草酸除去干扰	AAS
	海水	$Fe(OH)_3$ 共沉淀浮选分离	AAS
	低合金钢	HCl-HNO_3 溶解，加 $HClO_4$ 蒸发至冒烟	非色散 AFS 体系
	黄铜	HNO_3 消化，另加巯基乙酸	ICP-AES
	铝材	HCl 消化，另加巯基乙酸	ICP-AES
Te	硅石	HF-HNO_3-$HClO_4$ 分解燕发，再用 HCl 溶解残渣	ICP-AES
	金属铜	Chelex-100 分离铜	非色散 AFS 体系
As、Sb	地质样品	HNO_3-H_2SO_4、HF-HNO_3-H_2SO_4 消化	AAS
As、Se	水、土壤萃取液	KI 预还原	AAS
	鱼、牛组织	HNO_3-$HClO_4$-H_2SO_4 消化	AAS
	地质样品	HNO_3-$HClO_4$ 消化	AAS
	动物饲料	HNO_3-H_2SO_4-$HClO_4$ 消化	AAS
	尿样	测无机砷和全硒	AAS
Bi、Se	岩石	HCl-HNO_3-HF 消化	AAS
As、Sb、Sn	食品	H_2O-H_2O_2 消化，HNO_3 处理	AAS
As、Bi、Sb、Se、Te	稻、麦谷样品	HNO_3-$HClO_4$-H_2SO_4 消化	ICP-AES
	水样	KBr 预还原，$La(OH)_3$ 共沉淀富集	ICP-AES
As、Bi、Pb、Sb、Se、Sn、Te	钢铁	HNO_3-$HClO_4$ 溶解，加热至冒烟、冷却、再溶解	AAS
As、Bi、Ge、Sb、Se、Sn	米粉，面粉等	HNO_3-$HClO_4$-H_2SO_4-NH_4VO_3 消化	

① AAS——原子吸收光谱；AES——原子发射光谱；AFS——原子荧光光谱。

第六节 升华分离法

升华是指某些物质在固态时就有较高的蒸气压，受热后不经液态直接转化成气态的现象，升华分离法是一种应用固-气平衡进行分离的方法。在升华点时，不但晶体表面，而且在其内部也发生了升华，作用剧烈，易将杂质带入升华产物中。在实际操作中，为使升华只发生在固体表面，通常在低于升华点的温度下进行分离。在升华操作中，要求试样干燥，且不可升温过快，以免产生过热现象而使某些组分分解。为降低升华温度，可采用减压升华或真空升华（金属镁、三氯化钛、苯甲酸、糖精等均可用此法提纯）。

表 4-14 为利用升华法分离的一些实例；表 4-15 为某些常见化合物的升华温度与气压的关系。

表 4-14 可利用升华法分离（提纯）的物质

有机物	常压下	苯，蒽，苯甲酸，水杨酸，樟脑，β-萘酚，六氯乙烷，糖精，乙酰苯胺（退热冰），DL-丙氨酸及许多 α-氨基酸，脲，咖啡碱，碘仿，六亚甲基四胺（乌洛托品），奎宁，香豆素，二乙基丙二酰脲（巴比妥），胆甾醇，乙酰水杨酸（阿司匹灵），阿托品，邻苯二酸酐，月桂酸，肉豆蔻酸（十四烷酸），软脂酸（十六烷酸），硬脂酸，某些醌
	减压下	1-羟基蒽醌（130℃，1.2×10^{-3}kPa 与 2-羟基蒽醌分离，180℃升华） 苯甲酸（50℃，0.13kPa） 糖精（150℃，0.13kPa）
无机盐	常压下	I_2，S，As，As_2O_3，$HgCl_2$，$MgCl_2$，$CaCl_2$，$CdCl_2$ $ZnCl_2$，AgCl，$MnCl_2$，LiCl，$AlCl_3$，铵盐（加 HCl）
	真空升华	$TaCl_5$（150℃），$NbOCl_3$（230℃），$NbBr_5$（220℃） $TaBr_5$（300℃），TaI_5（540℃） 铵盐（加 HCOOH，200℃，与 Al^{3+}，Fe^{3+}等分离）

表 4-15 气压对升华温度的影响（示例）

化合物	熔点 θ/℃	升华温度 θ/℃		化合物	熔点 θ/℃	升华温度 θ/℃	
		常压①	减压②			常压①	减压②
蒽	215	77～79	28～31	萘	79	36～38	25
脲	131	59～61	49～52	苯甲酸	120	43～45	25
碘仿	119	43～45	30～34	β-萘酚	122	43～45	33～35

① 常压：压力为 0.1013MPa。

② 减压：压力为 $(0.67\sim1.33)\times10^{-5}$MPa。

第七节 其他分离方法

除上几节介绍的常用分离方法外，用于分析化学分离的方法还有许多：气相色谱法、液相色谱法、纸色谱法、薄层色谱法、萃取色谱分离法、吸附色谱法、热色谱分离法、电泳分离法、电化学分离法、液膜分离法、泡沫浮选分离法、同位素分离法等等。有关色谱分离的方法（除热色谱分离法）将在第四分册中分绍。

一、液膜分离法

液膜分离中，组分主要依靠在互不相溶的两液相间的选择性渗透、化学反应、萃取和吸附等原理而进行分离，欲分离组分从膜外相透过液膜进入膜内相富集起来。其机理与液-液萃取相似而把萃取中的萃取和反萃取结合在一起，且因液膜很薄而传质快，效率高。

液膜即悬浮在液体中的很薄的一层乳液微粒，乳液通常由溶剂（水或有机溶剂），表面活性剂（作乳化剂）和添加剂制成。溶剂是构成膜分基体，表面活性剂含有的亲水基和疏水基

可以定向排列以固定油/水界面使膜形稳定。将液体分散在外相（连续相）中即形成液膜，而膜的内外相均不与液膜互溶。液膜类型可分为三种：液滴型、隔膜型、乳化型，且以后者为目前研究和应用最多。乳化型液膜的液滴直径范围为（0.2～0.5）mm，乳化的试剂滴直径在（0.1～0.001）mm之间，膜的有效厚度约（1～10）μm。

电渗析、反渗析、超滤等方法都使用高分子固体膜，其缺点是流速低，选择性差。自60年代中期提出以来，液体膜的应用渐趋增多。近年来在模拟生物膜的结构与功能的基础上，液膜分离技术发展更快。膜由类脂和蛋百质，及少量糖、核酸和水等组成。类脂膜的亲水的一端向外，疏水端向内，中心类似液体，膜蛋白嵌在类脂中赋予膜以特征功能，起着选择性输送物质的“载体”作用。近代发展的液膜吸收了生物膜的这种特点，采用了流动载体，提高了膜的传质效率与选择性。

液膜分离可用于提纯元素，用载体输送分离的各种离子见表4-16。通过“离子泵”效应，可以浓缩Na，K，Cs，Cu，Zn，Pb，Co，Fe，Hg，Ni，U等阳离子，以及Cl^-，SO_4^{-2}，NO_3^-，PO_4^{3-}等阴离子。在环境保护方面可去除并回收工业废水中的有害离子Hg，Cr，Cd，Ni，Pb等及部分阴离子。

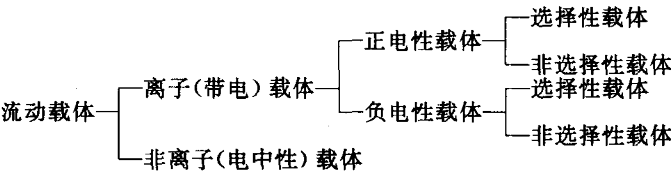


表 4-16　用载体输送分离的各种离子[3]

溶　质	料　液	载　体	膜溶剂	接受液	移动方向
Li^+，Na^+，K^+，Cs^+	NaOH	念珠菌素 胆烷酸 $C_6H_5COCH_2COCH_3$	辛酸 辛醇 CCl_4，$CHCl_3$	HCl HCl HCl	相互 相互 相互
Cu^{2+}	NH_3 pH=8.5	$C_6H_5COCH_2COCH_3$ $C_6H_5COCH_2COC_6H_5$	二甲苯 $CHCl_3$	HCl HCl	相互 相互
Zn^{2+}，Pb^{2+}	柠檬酸	双硫腙	CCl_4	HCl	相互
Hg^{2+}	HCl	三辛胺	二甲苯	NaOH	一方
SO_4^{2-}，Cl^-	HCl，H_2SO_4	三辛胺	二甲苯	NaOH	一方
$Cr_2O_7^{2-}$	$H_2Cr_2O_7$	三辛胺 4%十二烷基胺	二甲苯 75%聚丁二烯 1%已基氯丁二烯 2%Span80	NaOH	一方
HOAc，HCl，HNO_3	酸，水介质	TBP	CCl_4	H_2O	
Co^{2+}，Cu^{2+}	$KNO_3+Co(NO_3)_2$或$Cu(NO_3)_2$	磷酸二（2-乙基）已基酯	环己烷，聚丁二烯	HNO_3	
K^+	LiCl+KCl	二苯并-18-冠-6	CCl_4+CHCl_3	H_2O	
Ni^{2+}	弱酸性含Ni^{2+}液	肟	聚丁烯	HNO_3	
己烯	庚烷+己烯	乙酸亚铜氨水液	水皂角苷	正辛烷	

二、浮选分离法

浮选分离法是在一定的条件下，向试液鼓入空气或氮气使之产生气泡，将溶液中存在的欲分离富集的微量组分（分子、离子、胶体或固体颗粒）吸着或吸附在其上面并随着气泡浮

到液面，收集后即达到分离和富集的目的。方法的设备简单，操作方便，分离效果好等优点，在泡沫浮选法中的浓缩系数可达 10^4。

1. 离子浮选法（见表 4-17）

在含有待分离离子或络合物的溶液中加入带相反电荷的表面活性剂而生成微溶的离子缔合物，再通过 N_2 或空气而进行的浮选，微量被分离物就被浓集于液面上泡沫层中。

表 4-17 离子浮选法的部分应用

被分离元素	基体	成络试剂	浮选剂	备注
Fe^{3+}、Co^{2+}、Cu^{2+}、Ag^+、Au^{3+}	Na^+、Mg^{2+}、Zn^{2+}等	草酸、KCN 或 $Na_2S_2O_3$	氯化苄基三甲铵	pH＝3～13，分离系数 10^{-3}
氯甲基汞	水	丁基黄原酸	氯化十六烷基三甲铵	pH＝9，回收率 95%，富集(150～300)倍
Cu	水	丁基黄原酸	氯化十六烷基三甲铵	pH＝9，回收率 96%
Cr(Ⅵ)	水	丁基黄原酸	氯化十六烷基三甲烷	回收率 94.5
	水	二苯基碳酰二肼	十二烷基硫酸钠	光度法测定
S^{2-}	水(或大气)	亚甲蓝	十二烷基硫酸钠	可测至 2μg/L S^{2-}
NO_3^-	水样	对氨基苯磺酰胺-萘基乙二胺	十二烷基硫酸钠	可测至 1μg/L NO_3^-

2. 沉淀和共沉淀浮选

用少量无机沉淀剂（或有机沉淀剂或控制 pH 值的方法）将欲分离离子发生沉淀或共沉淀，然后加入与沉淀表面反电荷的表面活性剂使其亲水基团定向于沉淀表面而增加沉淀的疏水性并吸附于气泡上而被浮选的方法。

适于作浮选法的化合物见表 4-18，其他沉淀浮选法见表 4-19。

表 4-18 适于作浮选的金属氢氧化物

金属离子(c/mg・L⁻¹)	pH	表面活性剂
Fe(Ⅱ) (150)	8	油酸钠
In(Ⅲ) (100)	7～11.5	油酸钠
	11～11.5	氯化十四烷基二甲基苄铵
Ni(Ⅱ) (150)	11	油酸钠或氯化十四烷基二甲基苄铵
Sb(Ⅲ) (150)	2	十二烷基苯磺酸钠
Sn(Ⅳ) (100)	3～4.5	十二烷基苯磺酸钠
	4.5～6	氯化十四烷基二甲基苄铵
Ti(Ⅳ) (100)	5～9	油酸钠
	7～11	氯化十四烷基二甲基苄铵
Zr(Ⅳ) (100)	5～9	油酸钠
	7～9	氯化十四烷基二甲基苄铵

表 4-19 其他沉淀浮选法

被分离元素	基体	(共)沉淀剂	浮选试剂	备注
Co^{2+}	高纯锌	1-亚硝基-2-萘酚	丙酮	
Cd^{2+}、Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}等	水	松香	油酸钠	
Ag^+、Hg^{2+}	高纯铜	对二甲氨基苄罗丹宁	十二烷基硫酸钠	
Ag^+	海水	2-羟基苯并噻唑	丙酮	可富集 $10^{-7}g \cdot L^{-1}$

3. 吸附胶体浮选

将被分离离子用胶体粒子吸附，再加入与胶粒反电荷的表面活性剂进行浮选，此类浮选中 pH 值的影响很大（因 pH 值影响胶体吸附剂的带电性质），示例见表 4-20。

表 4-20　吸附胶体浮选法示例

被浮选离子	胶体吸附剂	被浮选离子	胶体吸附剂
Ag^+	PbS	PO_4^{3-}	$Fe(OH)_3$
As(Ⅲ、Ⅴ)	$Fe(OH)_3$	Sb^{3+}	$Fe(OH)_3$
Bi^{3+}	$Fe(OH)_3$	Se^{4+}(Ⅳ)	$Fe(OH)_3$
Cd^{2+}	CaS	Sn(Ⅱ、Ⅳ)	$Fe(OH)_3$
Ca^{2+}	$Fe(OH)_3$	U(Ⅵ)	$Th(OH)_4$
F^-	$Al(OH)_3$	Zn^{2+}	$Fe(OH)_3$
Hg^{2+}	CaS		$Al(OH)_3$
	CdS		

4. 溶剂浮选法

在一定条件下，金属离子与某些有机络合剂形成疏水又疏溶剂的沉淀，可以浮选于某些有机溶剂液面而形成第三相或附着于分液漏斗壁，弃去水相、分出第三相而被分离富集，分离后往往用分光光度法检测，见表 4-21。

表 4-21　溶剂浮选分光光度法示例[4]

被测元素	被测元素型体	染料	浮选剂(溶剂)	$\varepsilon'/\times10^5(L\cdot cm^{-1}\cdot mol^{-1})$
As	Mo-As-O	结晶紫	环己烷(丙酮)	3.1
Bi	$Bi\text{-}Br^-$	罗丹明 6G	异丙醚(乙醇)	1.5
Cd	$Cd\text{-}Z^-$	结晶紫	异丙醚(丙酮)	1.3
			异己酮(丙酮或乙醇)	20
Ge	Mo-Ge-O	亮绿	乙酸丁酯(丙酮)	1.9
	(茜素络合剂)	罗丹明 6G	三氯甲烷(乙醇)	29
Mo	$Mo\text{-}SCN^-$	结晶紫	甲苯(乙醇)	2.3
Os	$Os\text{-}SCN^-$	亚甲蓝	甲苯(丙酮)	2.2
P	Mo-P-O	结晶紫	乙酸丁酯(甲基乙基酮)	2.7
Pd	$Pd\text{-}Br^-$	罗丹明 6G	苯(二甲酰胺)	3.0
Pt	$Pt(SnCl_2)$	结晶紫	苯(乙醇)	2.1
Rh	$Rh(SnCl_2)$	孔雀绿	异丙醚(丙酮)	3.4
Si	Mo-Si-O	罗丹明 B	异丙醚(乙醇)	5.0
	Si-(Chromopyrazole Ⅰ)	结晶紫	异丙醚(丙酮)	4.3
			甲苯-丙酮(丙酮)	1.6
Te	$Te\text{-}Br^-$	罗丹明 6G	苯(乙醇)	1.7
W	$W\text{-}SCN^-$	结晶紫	甲苯(乙醇)	2.1
Zr	Zr(ε-苦姆碱)	乙基罗丹明 B	苯(丙酮)	3.2

三、热色谱分离法

热色谱分离法是在气相色谱法的基础上发展起来的一种分离技术，主要用于无机物（见表 4-22）的分离。目前常用的热色谱分离是以一根具有温度梯度的色谱管（常为石英管）壁作固定相。在加热和反应气体作用下，样品中各元素生成挥发性无机化合物（装置见图 4-2）。当它们随载气方向移动时，在管壁上不断进行吸附-解吸作用。利用其在吸附-解吸能力的差异而形成在色谱管中的差速迁移，加之石英管的温度随载气移动方向有一个下降梯度，使移动

表 4-22　在(25～950)℃之间能形成挥发性单质或化合物的元素[1]

氯　化　物	Al, As, Au, Bi, Cd, Ce, Cr, Fe, Ga, Ge, Hf, Hg, In, Mn, Mo, Nb, Os, P, Pb, Po, Re, Ru, S, Sb, Se, Si, Sn, Ta, Tc, Ti, Tl, V, W, Zn, Zr
氧　化　物	As, Cd, Hg, Mo, Os, Po, Re, Ru, S, Se, Te, Tc, W, Zn
单　　　质	As, Bi, Cd, Cs, Fr, Hg, K, Li, N, Na, O, P, Pb, Po, Rb, S, Sb, Se, Sn, Te, Tl, Zn, 卤素, 惰性气体
与气态 $AlCl_3$ 形成挥发性化合物	Ba, Ca, Co, Cu, Fe, Ni, Pa, Pd, Ra, Sr, 锕系, 镧系

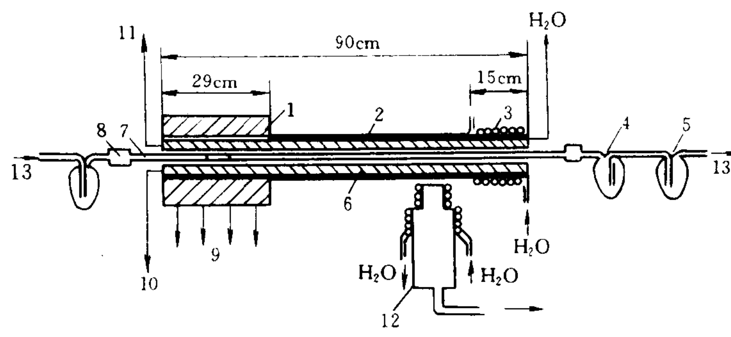


图 4-2 具有温度梯度的热色谱装置

1—电炉；2—绝缘体；3—水冷却套；4—保护瓶；5—洗瓶；6—铜管；7—石英管；8—塑料接管；9—电炉电源；10、11—温控电偶；12—γ 闪烁探头；13—载气/反应气体

着的各种无机化合物将依其挥发性能的不同在管壁上以一定次序沉积出来而在不同温度部位逐个形成沉积带。

挥发性无机化合物在管壁的沉积温度除决定于其沸点（见表 4-23）外，还与沉积材料、分离元素的量、载气流速、加热速率等有关。

表 4-23 一些金属氯化物的沸点[1]

金属氯化物	$\theta_{B.P.}/℃$	金属氯化物	$\theta_{B.P.}/℃$	金属氯化物	$\theta_{B.P.}/℃$
$CeCl_3$	1700	$HfCl_4$	316	$SeCl_3$	967
$CmCl_3$	1700	$InCl_3$	498	$SiCl_4$	113
$DyCl_3$	1570	$NaCl$	1465	$TbCl_3$	1550
$GdCl_3$	1580	$NbCl_5$	246	VCl_4	164

热色谱分离法的特色：

1. 采用高温挥发技术而使低挥发性的元素化合物能得以分离；

2. 除载气外，还须有能与样品元素形成挥发性化合物的反应气体。也有同时采用多种反应气体以生成不同的挥发性化合物；

3. 可用于热色谱分离的固定相基本是些在高温下比较稳定的碱金属卤化物，或直接用色谱管壁作为固定相。

无机化合物在热色谱法分离后的检测较为困难。除具有较强放射性的元素（特征沉积温度见表 4-24）可用管壁外的 γ 闪烁探头直接测定外，通常只能在分离结束后截开石英管再分段测定。

表 4-24 一些放射性元素在石英管壁上的特征沉积温度[1]

放射性元素	特征沉积温度 $\theta/℃$	沉积形式	载气或反应气体
$^{223}Ac(MsTh_2)$	850	$AcCl_3$	Cl_2+CCl_4
^{241}Am	550	$AmCl_3$	Cl_2+CCl_4
^{144}Ce	445	$CeCl_3$①	Cl_2+CCl_4
^{244}Cm	550	$CmCl_3$	Cl_2+CCl_4
^{137}Cs	350	$CsCl$	Cl_2
Eu(以 $^{152,154}Eu$ 示踪)	620	$EuCl_3$	Cl_2+CCl_4
Fe(以 ^{59}Fe 示踪)	160	$FeCl_3$	Cl_2
^{195}Hg	20	Hg	Ar
$^{130,131}I$	100	I_2	O_2

续表

放射性元素	特征沉积温度 θ/℃	沉积形式	载气或反应气体
Ir(以 ^{192}Ir 示踪)	550	$IrCl_3$	Cl_2
La(以 ^{140}La 示踪)	665	$LaCl_3$	Cl_2+CCl_4
Lu(以 ^{177}Lu 示踪)	520	$LuCl_3$	Cl_2+CCl_4
Nd(以 ^{147}Nd 示踪)	650	$NdCl_3$	Cl_2+CCl_4
^{185}Os	60	$OsCl_4$	Cl_2
^{233}Pa	95	$PaCl_5$	Cl_2+CCl_4
^{149}Pm	620	$PmCl_3$	Cl_2+CCl_4
^{210}Po	300	$PoCl_2$①	O_2
^{143}Pr	625	$PrCl_3$	Cl_2+CCl_4
$^{210,213}Pt$	100		O_2
Pt(以 ^{197}Pt 示踪)	275	$PtCl_4$	Cl_2
^{183}Re	10	$ReCl_5$	Cl_2
Sb(以 ^{126}Sb 示踪)	40～70	$SbCl_5$	Cl_2
Tb(以 ^{160}Eu 示踪)	520	$TbCl_3$	Cl_2+CCl_4
$^{223}Th(uxl)$	400	$ThCl_4$	Cl_2+CCl_4

① 沉积形式尚不能肯定。

四、分离方法的选择

分离方法的选择有十项准则，基本按其重要性递减次序排列。前四项是样品本身的特性，而后六项是分析的要求。前八项列于表 4-25 中，它们可作为主要分离方法分类的准则。表中"A"或"B"表示这个分离方法所适用的类型(对应于"标准"栏)，"X"表示两种类型(或两类样品)均可应用，或者说这种分离方法适应性较广。最后两个选择准则是"分析成本与速度"和"个人习惯与可能得到的设备"。十条分析方法的选择准则需认真权衡。

由于分离过程所反映的是欲分离物质的宏观性质上的差别，这些性质往往与分子性质及其结构相关，需全面考虑以选择之。对复杂样品应用几种方法进行分离。

表 4-25　主要分离方法的选择[3]

标准		分离方法①												
A	B	LLE	D	GC	LSC	LLC	IEC	GPC	PC	E	DL	P	IC	M
1. 亲水的	疏水的	X	B	B	B	B	A	X	X	A	A	A	X	A
2. 离子的	非离子的	X	B	B	B	B	A	B	X	A	X	A	B	X
3. 挥发的	非挥发的	B	A	A	B	B	B	B	B	B	B	B	X	B
4. 简单的	复杂的	A	A	B	B	B	B	B	A	A	A	A	A	A
5. 定量的	定性的	A	B	A	A	A	A	A	B	B	B	A	A	A
6. 个别的	一组的	X	A	A	X	A	A	X	B	X	B	B	X	X
7. 回收	纯化	X	A	B	B	B	B	B	B	B	A	A	B	B
8. 分析的	制备的	X	B	A	A	A	A	A	A	A	B	X	B	X

① LLE—液-液萃取；D—蒸馏；GC—气相色谱；LSC—液固色谱；LLC—液液色谱；IEC—离子交换色谱；GPC—凝胶渗透色谱；PC—平板色谱；E—电泳；DL—渗析；P—沉淀；IC—包含物；M—掩蔽。

参考文献

1　秦启宗、毛家骏、金忠翎、陆志仁编著．化学分离法．北京：原子能出版社，1984年：319～323页

2　Nakahara，T. Prog. Anal. Atom Spectrum，1986；6：163

3　王应玮、梁树权编著．《分析化学中的分离方法》．北京：科学出版社，1988年：87～96页

4　米勒，J.M. 著，叶明吕、俞誉福、唐静娟译．化学分析中的分离方法，上海：上海科技出版社，1981年：96～111页

第五章　分离富集中表面活性剂的应用

表面活性剂用于分离富集主要是通过增效作用，增效作用通常是指对分析分离方法有增溶、增敏、增稳及改善条件等作用。随着分析化学的发展，新的表面活性剂不断开发。表面活性剂的应用范围不断扩大，如今在分析化学的各个领域，包括分子光谱分析、原子光谱分析、电分析化学、色谱分析以及分离富集等，几乎都用到表面活性剂。表面活性剂应用于分析化学并获得迅速发展是近 20 年的事，其在分离富集上的应用可分为三个方面：液膜分离、液液萃取和泡沫浮选分离，本章重点介绍液液萃取。

第一节　概　　述

所谓的表面活性剂就是能显著降低水的表面张力的物质，从分子结构看，几乎所有的表面活性剂都由极性的亲水基和非极性的憎水基两部分组成，所以具有亲水和亲油的双重性质，从而使其溶液具有表面活性的特性。但也有一些表面活性剂，例如表 5-1 和表 5-2 中的“特殊表面活性剂”，不具有明显的亲水亲油两部分，因此其表面活性不显著。

一、表面活性剂的分类

表面活性剂的分类方法很多，其中最常用的分类方法是按离子类型而分类，见表 5-1，目前分析化学中常用的表面活性剂类型见表 5-2。

表 5-1　表面活性剂的分类[1]

分类		一般式	名称	举例
离子型表面活性剂	阳离子表面活性剂	$\boxed{R}—NH_2 \cdot HCl$	伯胺盐	高级脂肪胺盐
		$\boxed{R}—N(CH_3)(H) \cdot HCl$	仲胺盐	十二烷基甲基仲胺
		$\boxed{R}—N(CH_3)(CH_3) \cdot HCl$	叔胺盐	十二烷基二甲基叔胺
		$\boxed{R}—N^+(CH_3)_2—CH_3 \cdot Cl^-$	季铵盐	氯化十六烷基三甲铵
		$[R—{}^+N C_5H_5]Cl^-$（吡啶环）	烷基吡啶	氯化十四烷基吡啶
	阴离子表面活性剂	$\boxed{R}—COONa$	羧酸盐	肥皂
		$\boxed{R}—OSO_3Na$	硫酸脂盐	高级醇硫酸酯盐
		$\boxed{R}—SO_3Na$	磺酸盐	十二烷基苯磺酸钠
		$\boxed{R}—OPO_3Na_2$	磷酸酯盐	高级醇磷酸酯盐
	两性表面活性剂	$\boxed{R}—NHCH_2CH_2COOH$	氨基酸型两性表面活性剂	十二烷氨基丙酸钠
		$\boxed{R}—N^+(CH_3)_2—CH_2COO^-$	甜菜碱型两性表面活性剂	十二烷基二甲基甜菜碱

续表

分类	一般式	名称	举例
非离子型表面活性剂	[R]—$O(CH_2CH_2O)_nH$	聚氧乙烯型非离子表面活性剂(醚键型)	乳化剂 OP;Triton X-100
	[R]—$COOCH_2C(CH_2OH)_3$	多元醇型非离子表面活性剂(酯键型)	月桂醇的环氧乙烷加成物
特殊表面活性剂	聚乙二醇、聚乙烯醇、羧甲基纤维素、聚乙烯吡咯烷酮等		

表 5-2 分析化学中常用的表面活性剂类型[1]

分类	名称	代号	结构式
阳离子表面活性剂	氯(溴)化十六烷基三甲基铵	CTMAC (CTMAB)	$[CH_3-(CH_2)_{15}-N(CH_3)_3]Cl$ (Br)
	氯化十四烷基二甲基苄基铵	Zephiramine 或 Zeph	$[CH_3-(CH_2)_{13}-N(CH_3)_2-CH_2-C_6H_5]Cl$
	氯(溴)化十六烷基吡啶	CPC (CPB)	$[CH_3-(CH_2)_{15}-NC_5H_5]Cl$ (Br)
	氯(溴)化十四烷基吡啶	TPC (TPB)	$[CH_3(CH_2)_{13}-NC_5H_5]Cl$ (Br)
阴离子表面活性剂	十二烷基硫酸钠	SDS (SLS)	$C_{12}H_{25}OSO_3^-Na^+$
	十二烷基苯磺酸钠	SDB S	$C_{12}H_{25}-C_6H_4-SO_3^-Na^+$
两性表面活性剂	十二烷基二甲基氨基乙酸	DDMAA	$C_{12}H_{25}-N(CH_3)_2-CH_2COOH$
非离子表面活性剂	十八醇聚氧乙烯(20)醚	Peregal O (平平加)	$C_{18}H_{37}O(CH_2CH_2O)_{20}H$
	对(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基醚	Triton X-100	$(CH_3)_3-C-CH_2-C(CH_3)_2-C_6H_4-O(CH_2CH_2O)_9H$
	聚乙二醇辛基苯基醚	乳化剂 OP	$C_8H_{17}-C_6H_4-O(CH_2CH_2O)_{9\text{-}10}H$
	失水山梨醇脂肪酸酯环氧乙烷加成物	Tween (吐温)	—
特殊表面活性剂	聚乙烯醇	PVA	$(\cdots CH_2-CH(OH)-CH_2-CH(OH)\cdots)_n$
	羧甲基纤维素	CMC	—

二、表面活性剂的亲憎平衡值(*HLB*)

表面活性剂的性质由分子结构中多种因素所决定，须综合考虑各种因素才能较全面地理

解其分子结构与性质的关系。表面活性剂的亲憎平衡是表面活性剂的重要性质之一，Erıffin提出采用亲憎平衡值（*HLB*）来表征表面活性剂的这一特性，例如聚氧乙烯型非离子表面活性剂的 *HLB* 值可用下式计算：

$$HLB_{(非离子型)}=\frac{亲水基部分的相对分子质量}{表面活性剂的相对分子质量}\times\frac{100}{5}$$

至于离子型表面活性剂的 *HLB*，就不能用上式计算，须用实验方法来测定。测定 *HLB* 值的方法很多，而以浊度法最简便。该法是将表面活性剂加到一定量的水中，仔细观察其溶解过程的情况，根据分散溶解程度的不同，可按表 5-3 中的标准进行对照估计。

表 5-3 浊度法测 *HLB* 值对照表[1]

加水后情况	*HLB* 值	加水后情况	*HLB* 值
不分散	1～4	稳定乳白色分散体	8～10
分散得不好	3～6	半透明至透明分散体	10～13
剧烈振摇后成乳剂	6～8	全透明	>B

如何通过 *HLB* 值来选择合适的表面活性剂，表 5-4 可供参考，部分主要表面活性剂的 *HLB* 值，见表 5-5。

表 5-4 *HLB* 范围及其应用[1]

HLB 值	应　　用	*HLB* 值	应　　用
3～6	油包水型乳化作用	12～15	湿润作用
7～18	水包油型乳化作用	13～15	去污作用
1～3	消泡作用	15～18	增溶作用

表 5-5 部分表面活性剂的 *HLB* 值[1]

名　　称		*HLB*	名　　称	*HLB*
石蜡		0	癸酸钠	21.35
油酸		1	十二酸钠	20.40
失水山梨醇三硬脂酸酯	Span-65	2.1	十四酸钠	19.45
失水山梨醇单油酸酯	Span-80	4.3	十六酸钠	18.50
失水山梨醇硬脂酸酯	Span-60	4.7	十八酸钠	17.55
失水山梨醇棕榈酸酯	Span-40	6.7	辛烷硫酸钠	41.90
失水山梨醇月桂酸酯	Span-20	8.6	癸烷硫酸钠	40.95
三元醇胺油酸皂		12	十二烷硫酸钠	40.00
聚氧乙烯异辛基苯基醚(9)	Tritonx-100	12.8	十四烷硫酸钠	39.05
聚氧乙烯壬基苯基醚(9)		12.8	十六烷硫酸钠	38.10
聚氧乙烯失水山梨醇单硬脂酸酯	Tween-60	14.9	癸烷磺酸钠	13.25
聚氧乙烯失水山梨醇棕榈酸单酯	Tween-40	15.6	十二烷磺酸钠	12.30
聚氧乙烯失水山梨醇油酸单酯	Tween-80	15.0	十四烷磺酸钠	11.35
聚氧乙烯失水山梨醇月桂酸单酯	Tween-20	16.7	十六烷磺酸钠	10.40
聚氧乙烯月桂醚(23)	Brij-35	16.9	十八烷磺酸钠	9.45
油酸钠(肥皂)		18.0	月桂硫酸钠	≈40
油酸钾(钾皂)		20.0	明胶	9.8
甲基纤维素		10.5	阿拉伯胶	8.0

三、表面活性剂的临界胶束浓度（C_{mc}）和聚集数（N）

在溶液中，开始时，表面张力随着表面活性剂浓度的增加而急剧下降，到一定程度后则

大体保持不变，这是因为此时表面活性剂分子聚集在一起，排列成憎水基朝里而亲水基朝外的胶束。表面活性剂形成胶束所必需的最低浓度，称为临界胶束浓度（C_{mc}），它并非是单一的浓度值，而是溶液中表面活性剂分子（或离子）从分散状态变为分子及其聚合体间平衡状态的浓度范围，此时再增加表面活性剂浓度，胶束数目虽然会增加，但表面张力不再降低。每一胶束中所含表面活性剂的单分子数称为聚集数（N）。

表面活性剂溶液形成胶束以后，具有能使在某种浓度以上难溶的物质，在该溶液中的溶解度显著增加的特性，此种作用称为增溶作用。增溶作用是表面活性剂在分析化学中应用的重要特性之一，胶束的存在，是增溶作用的必要条件，对于一种给定的表面活性剂，影响其形成胶束的因素，也影响着它的增溶能力。其中表面活性剂的分子结构（见表 5-6、表 5-7），溶液中存在的其他物质以及温度是影响 C_{mc}的主要因素。

表 5-6 非离子表面活性剂的碳氢链长对其 C_{mc}的影响[1]

化合物	C_{mc}①/mol·L⁻¹	温度/℃	化合物	C_{mc}①/mol·L⁻¹	温度/℃
$R_4O(CH_2CH_2O)_6H$	0.796	20	$R_{12}O(CH_2CH_2O)_6H$	0.000087	25
$R_6O(CH_2CH_2O)_6H$	0.074	20	$R_{14}O(CH_2CH_2O)_6H$	0.000082	20
$R_6O(CH_2CH_2O)_4H$	0.090	20	$R_{16}O(CH_2CH_2O)_6H$	0.000001	25
$R_8O(CH_2CH_2O)_6H$	0.0098	25	蔗糖十二酸酯	0.000185	20
$R_{10}O(CH_2CH_2O)_6H$	0.00092	23.5	蔗糖十四酸酯	0.0000258	20

① C_{mc}均由表面张力法测定。

表 5-7 不饱和度与极性取代基对 C_{mc}的影响[1]

化合物	C_{mc}/mol·L⁻¹	测定法	温度/℃
硬脂酸钾	0.00045	折射法	55
硬脂酸钾	0.0005	电导法	60
油酸钾	0.0012	折射法	50
油酸钾	0.0015	电导法	25
反-9-十八烯酸钾	0.0015	折射法	50
反-2-羟基-9-十八烯酸钾	0.0055	折射法	55
顺-2-羟基-9-十八烯酸钾	0.0036	折射法	55
9,10-二羟基硬脂酸	0.0075	电导法	60
9,10-二羟基硬脂酸	0.008	折射法	55
$R_{16}SO_4$	0.0004	表面张力法	25
$R_{16}(CH_2CH_2O)_2SO_4Na$	0.00021～0.00022	表面张力法 染料法	25
$R_{16}(CH_2CH_2O)_3SO_4Na$	0.00007～0.0000123	表面张力法 电导法	25
$R_{18}(CH_2CH_2O)_2SO_4Na$	0.00008～0.00007	表面张力法 染料法	25
$R_{18}(CH_2CH_2O)_3SO_4Na$	0.00005	表面张力法 染料法	25

过去表面活性剂的大量研究工作都与各种体系中的 C_{mc}测定有关，C_{mc}的测定方法很多，比如表面张力法、光散射法、蒸汽压法等，现在已积累了大量表面活性剂 C_{mc}的数据，表 5-8～表 5-11 列出了一些常见的表面活性剂的 C_{mc}和聚集数。

表 5-8 一些表面活性剂水溶液的 C_{mc}[2]

序号	化合物	温度/℃	C_{mc}/mol·L^{-1}
1	$C_{11}H_{23}COONa$	25	2.6×10^{-2}
2	$C_{12}H_{25}COOK$	25	1.25×10^{-2}
3	$C_{15}H_{31}COOK$	50	2.2×10^{-3}
4	$C_{17}H_{35}COOK$	55	4.5×10^{-4}
5	$C_{17}H_{33}COOK$（油酸钾）	50	1.2×10^{-3}
6	松香酸钾	25	1.2×10^{-2}
7	$C_8H_{17}SO_4Na$	40	1.4×10^{-1}
8	$C_{10}H_{21}SO_4Na$	40	3.3×10^{-2}
9	$C_{12}H_{25}SO_4Na$	40	8.7×10^{-3}
10	$C_{14}H_{29}SO_4Na$	40	2.4×10^{-3}
11	$C_{15}H_{31}SO_4Na$	40	1.2×10^{-3}
12	$C_{16}H_{33}SO_4Na$	40	5.8×10^{-4}
13	$C_8H_{17}SO_3Na$	40	1.6×10^{-1}
14	$C_{10}H_{21}SO_3Na$	40	4.1×10^{-2}
15	$C_{12}H_{25}SO_3Na$	40	9.7×10^{-3}
16	$C_{14}H_{29}SO_3Na$	40	2.5×10^{-3}
17	$C_{16}H_{33}SO_3Na$	50	7×10^{-4}
18	*p-n*-$C_6H_{13}C_6H_4SO_3Na$	75	3.7×10^{-2}
19	*p-n*-$C_7H_{15}C_6H_4SO_3Na$	75	2.1×10^{-2}
20	*p-n*-$C_8H_{17}C_6H_4SO_3Na$	35	1.5×10^{-2}
21	*p-n*-$C_{10}H_{21}C_6H_4SO_3Na$	50	3.1×10^{-2}
22	*p-n*-$C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$	60	1.2×10^{-3}
23	*p-n*-$C_{14}H_{29}C_6H_4SO_3Na$	75	6.6×10^{-4}
24	$C_{12}H_{25}NH_2\cdot HCl$	30	1.4×10^{-2}
25	$C_{16}H_{33}NH_2\cdot HCl$	55	8.5×10^{-4}
26	$C_{18}H_{37}NH_2\cdot HCl$	60	5.5×10^{-4}
27	$C_8H_{17}N(CH_3)_3Br$	25	2.6×10^{-1}
28	$C_{10}H_{21}N(CH_3)_3Br$	25	6.8×10^{-2}
29	$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Br$	25	1.6×10^{-2}
30	$C_{14}H_{29}N(CH_3)_3Br$	30	2.1×10^{-3}
31	$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$	25	9.2×10^{-4}
32	$C_{12}H_{25}(NC_5H_5)Cl$	25	1.5×10^{-2}
33	$C_{14}H_{29}(NC_5H_5)Br$	30	2.6×10^{-3}
34	$C_{16}H_{33}(NC_5H_5)Cl$	25	9.0×10^{-4}
35	$C_{18}H_{37}(NC_5H_5)Cl$	25	2.4×10^{-4}
36	$C_8H_{17}N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$	27	2.5×10^{-1}
37	$C_8H_{17}CH(COO^-)N^+(CH_3)_3$	27	9.7×10^{-2}
38	$C_8H_{17}CH(COO^-)N^+(CH_3)_3$	60	8.6×10^{-2}
39	$C_{10}H_{21}CH(COO^-)N^+(CH_3)_3$	27	1.3×10^{-2}
40	$C_{12}H_{25}CH(COO^-)N^+(CH_3)_3$	27	1.3×10^{-3}
41	$C_6H_{13}(OC_2H_4)_6OH$	20	7.4×10^{-2}
42	$C_6H_{13}(OC_2H_4)_6OH$	40	5.2×10^{-2}
43	$C_8H_{17}(OC_2H_4)_6OH$	25	9.9×10^{-3}
44	$C_{10}H_{21}(OC_2H_4)_6OH$	25	9×10^{-4}
45	$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_6OH$	25	8.7×10^{-5}
46	$C_{14}H_{29}(OC_2H_4)_6OH$	—	1.0×10^{-5}
47	$C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_6OH$	25	1×10^{-6}
48	$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_6OH$①	25	4×10^{-5}

续表

序号	化合物	温度/℃	C_{mc}/mol·L^{-1}
49	$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_7OH$①	25	5×10^{-5}
50	$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_9OH$	23	1×10^{-4}
51	$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_{12}OH$	23	1.4×10^{-4}
52	$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_{14}OH$	25	5.5×10^{-5}
53	$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_{23}OH$	25	6.0×10^{-5}
54	$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_{31}OH$	25	8.0×10^{-5}
55	$C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_7OH$	25	1.7×10^{-6}
56	$C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_9OH$	25	2.1×10^{-6}
57	$C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_{12}OH$	25	2.3×10^{-6}
58	$C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_{15}OH$	25	3.1×10^{-6}
59	$C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_{21}OH$	25	3.9×10^{-6}
60	p-t-$C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_2H$	25	1.3×10^{-4}
61	p-t-$C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_3H$	25	9.7×10^{-5}
62	p-t-$C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_4H$	25	1.3×10^{-4}
63	p-t-$C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_5H$	25	1.5×10^{-4}
64	p-t-$C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_6H$	25	2.1×10^{-4}
65	p-t-$C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_7H$	25	2.5×10^{-4}
66	p-t-$C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_8H$	25	2.8×10^{-4}
67	p-t-$C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_9H$	25	3.0×10^{-4}
68	p-t-$C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_{10}H$	25	3.3×10^{-4}
69	$C_8H_{17}OCH(CHOH)_5$(辛基β-D-葡萄糖甙)	25	2.5×10^{-2}
70	$C_{10}H_{21}OCH(CHOH)_5$	25	2.2×10^{-3}
71	$C_{12}H_{25}OCH(CHOH)_5$	25	1.9×10^{-4}
72	$C_6H_{13}[OCH_2CH(CH_3)]_2(OC_2H_4)_{9.9}OH$	20	4.7×10^{-2}
73	$C_6H_{13}[OCH_2CH(CH_3)]_3(OC_2H_4)_{9.7}OH$	20	3.2×10^{-2}
74	$C_6H_{13}[OCH_2CH(CH_3)]_4(OC_2H_4)_{9.9}OH$	20	1.9×10^{-2}
75	$C_7H_{15}[OCH_2CH(CH_3)]_3(OC_2H_4)_{9.7}OH$	20	1.1×10^{-2}
76	n-$C_{12}H_{25}N(CH_3)_2O$	27	2.1×10^{-3}
77	$C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{9.5}H$②	25	$(7.8\sim9.2)\times10^{-5}$
78	$C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{10.5}H$②	25	$(7.5\sim9)\times10^{-5}$
79	$C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{15}H$②	25	$(1.1\sim1.3)\times10^{-4}$
80	$C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{20}H$②	25	$(1.35\sim1.75)\times10^{-4}$
81	$C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{30}H$②	25	$(2.5\sim3.0)\times10^{-4}$
82	$C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{100}H$②	25	1.0×10^{-5}
83	$C_9H_{19}COO(C_2H_4O)_{7.0}CH_3$①	27	8.0×10^{-4}
84	$C_9H_{19}COO(C_2H_4O)_{10.3}CH_3$①	27	10.5×10^{-4}
85	$C_9H_{19}COO(C_2H_4O)_{11.9}CH_3$①	27	14.0×10^{-4}
86	$C_9H_{19}COO(C_2H_4O)_{16.0}CH_3$②	27	16.0×10^{-4}
87	$(CH_3)_3SiO[Si(CH_3)_2O]Si(CH_3)_2$—$CH_2(C_2H_4O)_{8.2}CH_3$	25	5.6×10^{-5}
88	$(CH_3)_3SiO[Si(CH_3)_2O]Si(CH_3)_2$—$CH_2(C_2H_4O)_{12.8}CH_3$	25	2.0×10^{-5}
89	$(CH_3)_3SiO[Si(CH_3)_2O]Si(CH_3)_2$—$CH_2(C_2H_4O)_{17.3}CH_3$	25	1.5×10^{-5}
90	$(CH_3)_3SiO[Si(CH_3)_2O]Si(CH_3)_2$—$CH_2(C_2H_4O)_{17.3}CH_3$	25	5.0×10^{-5}

① 氧乙烯数为平均值，产品经分子蒸馏提纯。
② 商品未经分子蒸馏提纯。

表 5-9　一些表面活性剂在非水溶液中的 C_{mc}[2]

化　合　物	溶　剂	温度/℃	C_{mc}/mol·L^{-1}	方　法[①]
n-$C_4H_9N^+H_3C_2H_5COO^-$	苯	30	$(4.5\sim5.5)\times10^{-2}$	H-NMR
	四氯化碳	30	$(2.3\sim2.6)\times10^{-2}$	H-NMR
n-$C_6H_{13}N^+H_3C_2H_5COO^-$	苯	30	$(2.2\sim3.2)\times10^{-2}$	H-NMR
	四氯化碳	30	$(2.1\sim2.4)\times10^{-2}$	H-NMR
n-$C_8H_{17}N^+H_3C_2H_5COO^-$	苯	30	$(1.5\sim1.7)\times10^{-2}$	H-NMR
	四氯化碳	30	$(2.6\sim3.1)\times10^{-2}$	H-NMR
n-$C_{10}H_{21}N^+H_3C_2H_5COO^-$	苯	30	$(8\sim10)\times10^{-3}$	H-NMR
	四氯化碳	30	$(2.2\sim2.7)\times10^{-2}$	H-NMR
n-$C_{12}H_{25}N^+H_3C_2H_5COO^-$	苯	30	$(3\sim7)\times10^{-3}$	H-NMR
	四氯化碳	30	$(2.1\sim2.5)\times10^{-2}$	H-NMR
	苯	10	2×10^{-3}	ws
	苯	26	2×10^{-3}	ws
	苯	40	5×10^{-3}	ws
n-$C_{15}H_{37}N^+H_3C_2H_5COO^-$	苯	26	8×10^{-3}	ws
	苯	40	1×10^{-2}	ws
n-$C_{12}H_{25}N^+H_3C_3H_7COO^-$	苯	10	3×10^{-3}	ws
	苯	26	1.8×10^{-2}	ws
	苯	40	2.0×10^{-2}	ws
	四氯化碳	26	1.0×10^{-2}	ws
	环己烷	26	3×10^{-3}	ws
	环己烷	30	5.1×10^{-3}	vp
	环己烷	40	7.8×10^{-3}	vp
	环己烷	50	1.16×10^{-2}	vp
n-$C_{12}H_{25}N^+H_3C_7H_{15}COO^-$	苯	10	2.0×10^{-2}	ws
	苯	26	2.5×10^{-2}	ws
	苯	40	2.5×10^{-2}	ws
		26	4.5×10^{-2}	ws
	环己烷	26	2.0×10^{-2}	ws
	环己烷	30	3.8×10^{-3}	vp
	环己烷	40	5.5×10^{-3}	vp
	环己烷	50	8.4×10^{-3}	vp
n-$C_{18}H_{37}N^+H_3C_7H_{15}COO^-$	环己烷	30	5.7×10^{-3}	vp
	环己烷	40	6.7×10^{-3}	vp
	环己烷	50	8.8×10^{-3}	vp
n-$C_{12}H_{25}(NC_5H_5)I$	苯	20	7×10^{-5}	DAds
二壬基萘磺酸钠	苯	25	$10^{-6}\sim10^{-7}$	Fd
二壬基萘磺酸钡	苯	25	$10^{-6}\sim10^{-7}$	Fd
$C_4H_9(C_2H_5)CHCH_2OCOCH_2$ | $C_4H_9(C_2H_5)CHCH_2OCOCH$ | SO_3Na	苯	20	2.0×10^{-3}	DAds
	四氯化碳	20	6.0×10^{-4}	DAds
	苯	—	3×10^{-3}	ls
	环己烷	—	1.6×10^{-3}	ls
	环己烷	25	$(0.95\sim1.1)\times10^{-3}$	UV
n-$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_2OH$	苯	—	7.6×10^{-3}	ls
n-$C_{13}H_{27}(OC_2H_4)_6OH$	苯	—	2.6×10^{-3}	ls
琥珀酸二己酯磺酸钠	环己烷	25	$(1.1\sim1.9)\times10^{-2}$	UV
琥珀酸二壬酯磺酸钠	环己烷	25	$(6.5\times8.4)\times10^{-3}$	UV
琥珀酸二月桂酯磺酸钠	环己烷	25	4.0×10^{-4}	UV

续表

化　合　物	溶　剂	温度/℃	C_{mc}/mol·L^{-1}	方　法①
琥珀酸二(十三烷基)酯磺酸钠	环己烷	25	$(0.9\sim1.2)\times10^{-3}$	UV
n-$C_4H_9N^+H_3C_2H_5COO^-$	氯苯	30～36	$(1.1\sim1.3)\times10^{-1}$	H-NMR
n-$C_6H_{13}N^+H_3C_2H_5COO^-$	氯苯	30～36	$(8\sim10)\times10^{-2}$	H-NMR
n-$C_8H_{17}N^+H_3C_2H_5COO^-$	氯苯	30～36	$5\sim5.5)\times10^{-2}$	H-NMR
癸酸 α-甘油单酯	氯苯	28～30	0.25g/l	ls
月桂酸 α-甘油单酯	氯苯	28～30	1.0g/l	ls
棕榈酸 α-甘油单酯	氯苯	28～30	0.6g/l	ls
硬脂酸 α-甘油单酯	氯苯	28～30	1.6g/l	ls
C_9H_{19}—⟨苯环⟩—$O(C_2H_4O)_9H$	甲酰胺	27.5	1.57×10^{-2}②	ST
(Igepal CO-630)	甲酸	27.5	4.5×10^{-1}②	ST
	乙二胺	27.5	3.39×10^{-1}②	ST
	乙醇胺	27.5	1.53×10^{-2}②	ST
	乙二醇	27.5	1.25×10^{-2}②	ST
	甘　油	27.5	8.7×10^{-5}②	ST
	1,3-丙二醇	27.5	6.3×10^{-2}②	ST
	1,4-丁二醇	27.5	1.6×10^{-1}②	ST

① H-NMR——核磁共振法；ws——水加溶法；vp——蒸气压法；DAds——染料吸附法；ls——光散射法；UV——紫外吸收光谱法；ST——表面张力法；Fd——荧光法。

② 以摩尔分数表示，单位为 1。

表 5-10　一些表面活性剂在水溶液中的聚集数[2]

表　面　活　性　剂	介　质	温度/℃	胶团聚集数	方法①
$C_8H_{17}SO_3Na$	H_2O	23	25	ls
$C_{10}H_{21}SO_3Na$	H_2O	30	40	ls
$C_{12}H_{25}SO_3Na$	H_2O	40	54	ls
$C_{14}H_{29}SO_3Na$	H_2O	60	80	ls
$C_8H_{17}SO_4Na$	H_2O	室温	20	ls
$C_{10}H_{21}SO_4Na$	H_2O	室温	50	ls
$C_{10}H_{21}SO_4Na$	H_2O	23	50	ls
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	H_2O	—	62	ls
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	H_2O	23	71	ls
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	H_2O	25	80	EM
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	H_2O	25	89	D
$(C_8H_{17}SO_3)_2Mg$	H_2O	23	51	ls
$(C_{10}H_{21}SO_3)_2Mg$	H_2O	60	103	ls
$(C_{12}H_{25}SO_3)_2Mg$	H_2O	60	107	ls
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	NaCl(0.01mol·L^{-1})	25	89	EM
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	NaCl(0.03mol·L^{-1})	25	100	EM
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	NaCl(0.05mol·L^{-1})	25	105	EM
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	NaCl(0.1mol·L^{-1})	25	112	EM
$C_{10}H_{21}N(CH_3)_3Br$	H_2O	—	36.4	ls
$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Br$	H_2O	—	50	ls
$C_{14}H_{29}N(CH_3)_3Br$	H_2O	—	75	ls
$C_{12}H_{25}NH_2\cdot HCl$	H_2O	—	55.5	ls
$C_{12}H_{25}NH_2\cdot HCl$	NaCl(0.0157mol·L^{-1})	—	92	ls
$C_{12}H_{25}NH_2\cdot HCl$	NaCl(0.0460mol·L^{-1})	—	142	ls
$C_{16}H_{33}(NC_5H_5)Cl$	NaCl(0.0175mol·L^{-1})	≈31	95	ls

续表

表面活性剂	介质	温度/℃	胶团聚集数	方法[①]
$C_{16}H_{33}(NC_5H_5)Cl$	$NaCl(0.0584mol \cdot L^{-1})$	≈31	117	ls
$C_{16}H_{33}(NC_5H_5)Cl$	$NaCl(0.438mol \cdot L^{-1})$	≈31	135±1	ls
$C_{11}H_{23}COONa$	$KBr(0.013mol \cdot L^{-1})$	—	56	ls
$C_{11}H_{23}COOK$	H_2O	室温	50	ls
$C_{11}H_{23}COOK$	$KBr(0.8mol \cdot L^{-1})$			
$C_{11}H_{23}COOK$	$K_2CO_3(0.1mol \cdot L^{-1})$	—	110	DV
$C_{11}H_{23}COOK$	$KBr(1.6mol \cdot L^{-1})$	—	360	DV
$C_{11}H_{23}COOK$	$K_2CO_3(0.1mol \cdot {}^{-1})$			
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_6H$	H_2O	15	140	ls
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_6H$	H_2O	25	400	ls
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_6H$	H_2O	35	1400	ls
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_6H$	H_2O	45	4000	ls
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_8H$[②]	H_2O	25	123	ls
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{12}H$[②]	H_2O	25	81	ls
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{18}H$[②]	H_2O	25	51	ls
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{23}H$[②]	H_2O	25	40	ls
$C_8H_{17}O(C_2H_4O)_6H$	H_2O	18	30	ls
$C_8H_{17}O(C_2H_4O)_6H$	H_2O	30	41	ls
$C_8H_{17}O(C_2H_4O)_6H$	H_2O	40	51	ls
$C_8H_{17}O(C_2H_4O)_6H$	H_2O	60	210	ls
$C_{10}H_{21}O(C_2H_4O)_6H$	H_2O	35	260	ls
$C_{14}H_{29}O(C_2H_4O)_6H$	H_2O	35	7500	ls
$C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_6H$	H_2O	34	16600	ls
$C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_6H$	H_2O	25	2430	ls
$C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_7H$	H_2O	25	594	ls
$C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_9H$	H_2O	25	219	ls
$C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_{12}H$	H_2O	25	152	ls
$C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_{21}H$	H_2O	25	70	ls
$C_9H_{19}-C_6H_4-O(C_2H_4O)_{10}H$[③]	H_2O	25	276	ls
$C_9H_{19}-C_6H_4-O(C_2H_4O)_{15}H$[③]	H_2O	25	80	ls
$C_9H_{19}-C_6H_4-O(C_2H_4O)_{20}H$[③]	H_2O	25	62	ls
$C_9H_{19}-C_6H_4-O(C_2H_4O)_{30}H$[③]	H_2O	25	44	ls
$C_9H_{19}-C_6H_4-O(C_2H_4O)_{50}H$[③]	H_2O	25	20	ls
$C_{10}H_{21}O(C_2H_4O)_8CH_3$	H_2O	30	83	ls
$C_{10}H_{21}O(C_2H_4O)_8CH_3$	H_2O+2.3%正癸烷	30	90	ls
$C_{10}H_{21}O(C_2H_4O)_8CH_3$	H_2O+4.9%正癸烷	30	105	ls
$C_{10}H_{21}O(C_2H_4O)_8CH_3$	H_2O+3.4%正癸醇	30	89	ls
$C_{10}H_{21}O(C_2H_4O)_8CH_3$	H_2O+8.5%正癸醇	30	109	ls
$C_{10}H_{21}O(C_2H_4O)_8CH_3$	H_2O+16.6%正癸醇	30	351	ls
$C_{10}H_{21}O(C_2H_4O)_{11}CH_3$	H_2O	30	65	ls
$C_{10}H_{21}O(C_2H_4O)_{12}CH_3$	H_2O	29	53	ls
$C_8H_{17}N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$	H_2O	21	24	ls
$C_8H_{17}CH(COO^-)N^+(CH_3)_3$	H_2O	21	31	ls
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	$NaCl(0.1mol \cdot L^{-1})$	17	106	ls
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	$NaCl(0.1mol \cdot L^{-1})$	18	105	ls
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	$NaCl(0.1mol \cdot L^{-1})$	20	101	ls
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	$NaCl(0.1mol \cdot L^{-1})$	30	88	ls
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	$NaCl(0.1mol \cdot L^{-1})$	50.2	78	ls
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	$NaCl(0.1mol \cdot L^{-1})$	69.8	68	ls

① ls：光散射；EM：电泳；D：扩散；DV：扩散-粘度；NMR：核磁共振。
② 商品。
③ 提纯商品。

表 5-11　一些表面活性剂在有机溶剂中的聚集数[2]

化　合　物	溶　剂	温度/℃	浓度/%	聚集数	方法①
$(C_7H_{15}COO)_2Zn$	甲苯	111	无限稀	6.3	eb
$(C_7H_{15}COO)_2AlOH$	苯	30	0.08～0.3	200～370	vp
$(C_{11}H_{23}COO)_2Zn$	甲苯	111	0.6～1.9	5～6	eb
$(C_{11}H_{23}COO)_2AlOH$	苯	30	0.02～0.4	200～920	vp
		20	0.01～1	6～573	vp
		50	0.01～1	10～681	vp
$C_9H_{19}COOLi$	异辛烷	32	0.2～0.6	37～96	vp
		室温	<1	149	ls
	苯	32	0.15～0.6	52～63	vp
$(C_{11}H_{23}COO)_3Fe$	甲苯	111	0.3～3	2	eb
琥珀酸二丁酯磺酸钠	苯	40	0.4～4	9～25	vp
苯琥珀酸二己酯磺酸钠	苯	40	0.4～3	10～19	vp
琥珀酸二辛酯磺酸钠	苯	40	0.4～4	9～18	vp
琥珀酸二癸酯磺酸钠	苯	40	0.4～3	9～18	vp
琥珀酸二十二烷基酯磺酸钠	苯	40	0.4～3	4～17	vp
琥珀酸二(2-乙基己基)酯磺酸钠	苯	40	0.4～4	9～14	vp
	异辛烷	40	0.4～4	<21	vp
	异辛烷	25	1～7	20～28	ls
	苯	28	1～3	23	ls
	环己烷	28	1～3	45～65	ls
	四氯化碳	40	0.4～4	20	vp
	环己烷	37	无限稀	90	ws
二壬基萘磺酸锂	苯	35	0.5～6	7	vp
二壬基萘磺酸钠	苯	35	0.5～10	7	vp
二壬基萘磺酸铯	苯	35	0.5～5	6	vp
二壬基萘磺酸钡	苯		1～5	5	vp
n-$C_8H_{17}NH_3^+C_2H_5COO^-$	苯	30		5±1	NMR
n-$C_8H_{17}NH_3^+C_3H_7COO^-$	苯	30		3±1	NMR
n-$C_8H_{17}NH_3^+C_5H_{11}COO^-$	苯	30		3±1	NMR
n-$C_8H_{17}NH_3^+C_8H_{17}COO^-$	苯	30		3±1	NMR
n-$C_8H_{17}NH_3^+C_{11}H_{23}COO^-$	苯	30		7±1	NMR
n-$C_8H_{17}NH_3^+C_{13}H_{27}COO^-$	苯	30		3±1	NMR
$C_{12}H_{25}NH_3^+C_2H_5COO^-$	苯	5	5	5.6	cr
十二胺油酸盐	苯	5	5	3	cr
$C_{18}H_{37}NH_3^+C_7H_{15}COO^-$	环己烷	30	0.3～5	3.1	vp
		40	0.3～5	3.0	vp
		50	0.3～5	2.6	vp
$[(C_8H_{17})_2N^+H_2]_2SO_4^=$	苯	5	0.3～6.7	1.0～2.8	cr
$[(C_{10}H_{21})_2N^+H_2]_2SO_4^=$	苯		0.2～1.1	38	ls
$[(C_8H_{17})_3N^+H]_2SO_4^=$	苯		1～6	1	ls
$[(C_8H_{17})_3N^+H]HSO_4^-$	苯		2～8	2	ls
$(C_{12}H_{25})_2NH\cdot HBr$	甲苯	50	0.1～1	2.6～2.9	vp
	氯苯	50	0.1～1	1.7～2.7	vp
$(C_{12}H_{25})_3N\cdot HBr$	氯苯	50	0.3～5	1.0～1.2	vp
	甲苯	50	0.2～5	1.1～1.7	vp
$(C_{12}H_{25})_4N^+\cdot Br^-$	甲苯	50	0.3～3	2.1～12.6	vp
	氯苯	50	0.3～3	1.1～2.3	vp
$C_{12}H_{25}(C_3H_7)N^+(CH_3)_2Br^-$	苯	40	0.3～3	2～9	vp
$C_{12}H_{25}(C_3H_7)N^+(CH_3)_2I^-$	苯	40	0.3～3	3～8	vp
$C_{12}H_{25}(C_3H_7)N^+(CH_3)_2Cl^-$	苯	40	0.3～3	4～12	vp
$(C_{12}H_{25})_2N^+(CH_3)_2Cl^-$	苯	50	4	6.5	ws
$(C_{12}H_{25})_2N^+(CH_3)_2Br^-$	苯	50	4	6	ws
$(C_{12}H_{25})_2N^+(CH_3)_2I^-$	苯	50	4	5.5	ws
n-$C_{12}H_{25}O(EO)H$	苯	室温	<1.2	1	ls
n-$C_{12}H_{25}O(EO)_2H$	苯	室温	<1.2	34	ls

续表

化合物	溶剂	温度/℃	浓度/%	聚集数	方法[①]
n-$C_{12}H_{25}O(EO)_6H$	苯	48	0.06～0.3	1.22	vp
n-$C_{13}H_{27}O(EO)_6H$	苯	室温	<1.2	99	ls
n-$C_{14}H_{29}O(EO)_6H$	苯	48	0.08～0.3	1.1	vp
	乙醇	48	0.2～0.5	0.8	vp
$C_5H_{11}COOCH_2CH(OH)CH_2OH$	苯			42	ls
$C_{11}H_{23}COOCH_2CH(OH)CH_2OH$	苯			73	ls
$C_{13}H_{27}COOCH_2CH(OH)CH_2OH$	苯			86	ls
$C_{15}H_{31}COOCH_2CH(OH)CH_2OH$	苯			15	ls
$C_{17}H_{35}COOCH_2CH(OH)CH_2OH$	苯			11	ls
n-$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_2H$	苯			34	ls
n-$C_{13}H_{27}O(C_2H_4O)_6H$	苯			99	ls
C_9H_{19}—⟨苯环⟩—$O(EO)_6H$	苯	37		2	ws
C_9H_{19}—⟨苯环⟩—$O(EO)_7H$	苯			2	ws
$C_{12}H_{25}O(EO)_9H$	苯	50	6	1	cr
	环己烷	20	6	4	cr
α-甘油单酯					
癸酸酯	苯	室温	0.2～1	42	ls
癸酸酯	苯	30	0.15～1.5	1～1.2	vp
月桂酸酯	苯	室温	0.2～1	73	ls
棕榈酸酯	苯	室温	0.2～1	15	ls
硬脂酸酯	苯	室温	0.2～1	11	ls
硬脂酸酯	苯	37	0.2～4	1～1.5	vp
油酸酯	苯	20	0.01～0.06	19	ls
亚油酸酯	苯	20	0.01～0.07	15	ls
蓖酸酯	苯	20	0.01～0.09	50	ls

① eb——沸点升高法；vp——蒸气压法；ls——光散射法；cr——凝固点降低法；ws——水加溶法；NMR——核磁共振法。

第二节　有机溶剂中用于分离富集的表面活性剂

表面活性剂的非水溶液体系因有机溶剂的多样性，可以呈现出各种各样的性质。对于胶束而言，有机溶剂中胶束的聚集数较小（常在10以下），没有一个明显的临界胶束浓度，形成胶束的浓度区域很宽。

表面活性剂的有机溶液与实际应用有着密切的关系。在分析化学中，有机溶剂中的表面活性剂在萃取分离（见表5-12）中有着广泛的应用，其在金属离子分离中起着重要作用。

一、常用的表面活性剂有机溶剂体系

表 5-12　分析化学中常用的表面活性剂有机溶液体系[1]

表面活性剂及结构	溶剂	浓度范围	N（聚集数）
阳离子表面活性剂 通式：$R_1R_2R_3R_4N^+X^-$ ① 丁酸四（十四烷基）铵（TDAB） $R_1=R_2=R_3=R_4=C_{14}$，$X=CH_3(CH_2)_2COO^-$	苯 加入水的量		
	0	—	4.3
	$0.1g\cdot ml^{-1}$	—	23.2

续表

表面活性剂及结构	溶　剂	浓度范围	N（聚集数）
	$0.26g \cdot ml^{-1}$	—	34.5
② 高氯酸四丁铵（t-BAP） $R_1=R_2=R_3=R_4=C_4$，$X=ClO_4^-$	苯	$(10^{-3} \sim 10^{-2})$ $mol \cdot L^{-1}$	3～6
③ 三（十二烷基）铵盐（TLAB 或 TLAN） $R_1=R_2=R_3=C_{12}$，$R_4=H$，$X=NO_3^-$ 或 HSO_4^-	苯	—	2～6
④ 三辛铵（TOAB 或 TOAS） $R_1=R_2=R_3=C_8$，$R_4=H$，$X=HSO_4^-$ 或 SO_4^{2-}	苯	$w=0.4\% \sim 8.0\%$	1～3.8
⑤ 氯化二（十二烷基）二甲铵（DDAC） $R_1=R_2=C_{12}$，$R_3=R_4=CH_3$，$X=Cl^-$	苯	$1.1\times10^{-3}mol \cdot kg^{-1}$	6.5 （50℃）
⑥ 氯化十六烷基三甲铵（CTAC） $R_1=C_{16}$，$R_2=R_3=R_4=CH_3$，$X=Cl^-$	氯仿	—	3.7～7.0
⑦ 丙酸十二烷基铵（DAP） $R_1=C_{12}$，$R_2=R_3=R_4=H$，$X=CH_3CH_2COO^-$	苯 二氯甲烷	$2.0\times10^{-3}mol \cdot L^{-1}$ $(0.02 \sim 0.04)$ $mol \cdot L^{-1}$	4～5 6.0
⑧ 三丙酸丁铵盐（BAP） $R_1=C_4$，$R_2=R_3=R_4=CH_3CH_2COO^-$	苯 二氯甲烷 四氯化碳	$0.05mol \cdot L^{-1}$ $0.11mol \cdot L^{-1}$ $0.025mol \cdot L^{-1}$	4.0 5.0 3.0
⑨ 氯化十二烷基铵（DAC） $R_1=C_{12}$，$R_2=R_3=R_4=H$，$X=Cl^-$	苯	$(3.0 \sim 5.0)\times10^{-3}mol \cdot L^{-1}$	3～5
⑩ 溴化十二烷基丁基二甲铵 $R_1=C_{12}$，$R_2=C_4$，$R_2=R_3=CH_3$，$X=Br^-$	氯苯	$7.65\times10^{-3}mol \cdot L^{-1}$	—
阴离子表面活性剂 通式（1） R—C—C ＝O（CH_2）CH（SO_3^-）C ＝ O—O—RM^+			
① 双-(2-乙基己基）磺基琥珀酸钠（AOT） $R=CH_3CH$（C_2H_5）$CH_2CH_2CH_2CH_2$ $M=Na$	苯 四氯化碳 环己烷 癸烷	$2.0\times10^{-3}mol \cdot L^{-1}$ $6.0\times10^{-4}mol \cdot L^{-1}$ $w=(1 \sim 3)\%$ $w=6.5\%$	13～23 17 45～65 25～31
② 二癸烷磺基琥珀酸钠 $R=C_{10}$，$M=Na$	苯	$w=(0.4 \sim 2.8)\%$	9～16
阴离子表面活性剂 通式（2）： （萘环结构：两个 R 取代基，$SO_3^-M^+$）			
③ 1，5-二（十二烷基）萘磺酸钠（NaDDNNS） R = C〔CH_3〕〔CH（CH_3）$_2$〕〔CH_2CH（CH_3）$_5$〕 $M=Na$	苯 癸烷	$w=(0.5 \sim 2.8)\%$ $w=(0.5 \sim 2.8)\%$	9.7 15.2
④ 1，5-二壬基萘-4-磺酸（DNNSA）	苯 已烷 甲苯	$2.0\times10^{-5}mol \cdot L^{-1}$ $2.0\times10^{-5}mol \cdot L^{-1}$ $2.0\times10^{-5}mol \cdot L^{-1}$	3～12 7.0 6.0
⑤ 二月桂酸镁（MgDL）	苯	$w=(3.5 \sim 7.5)\%$	16.6
⑥ 癸酸锂（LiD）	苯	$w=(0.1 \sim 0.6)\%$	52～63
非离子表面活性剂 ① Span-80	苯	—	2.6
② Triton X-100	四氯化碳	$0.32mol \cdot L^{-1}$	1～4
③ CO-530	环己烷	$0.04mol \cdot L^{-1}$	—
④ Tween20	苯 氯仿	— —	3～15 1～7

续表

表面活性剂及结构	溶　剂	浓度范围	N（聚集数）
⑤ Brij-96	辛烷	—	—
两性表面活性剂 通式（1）：$RN^{+}H_{3}^{-}O_{2}CR'$ 癸酸十二烷（基）铵（DAD） $R=C_{12}$，$R'=C_{9}$	苯	$3.5\times10^{-2}mol\cdot L^{-1}$	—
两性表面活性剂 通式（2）： CH_2OCOR $R'COOCH$　O^-　CH_3 $CH_2O—P(\uparrow O^-)(\downarrow O)—OCH_2CH_2N^{+}(CH_3)_3$			
卵磷酯	苯	$w=(0.001\sim0.01)\%$	80
	苯	$w=(0.7\sim1.0)\%$	73
	氯仿		68

二、有机溶剂萃取中表面活性剂的应用

在液液萃取中应用的表面活性剂体系大致有两类：一类是非极性溶剂-表面活性剂体系，即逆胶束体系；另一类是利用水溶性表面活性剂胶束体系。前一类可应用于水溶液或固体物质中离子、络合物和酶等的萃取，在很多情况下，表面活性剂本身即是萃取剂（见表5-12）。根据反应条件和被分析物类型的不同，所用表面活性剂可作为离子缔合物的反离子，相转移试剂或形成逆胶束，有时也形成微乳浊液。常用的表面活性剂有二正丁基磷酸盐、烷基季铵盐、金属烷基芳基磺酸盐、烷基硫酸盐、二烷基二硫代磷酸盐、二（2-乙基己基）磷酸、二壬基萘磺酸和二〔（2-乙基己基）硫代琥珀酸酯Ⅰ等。

典型的逆胶束，一般是将表面活性剂质量分数约为10%的有机溶剂与仅百分之几的水混和后，就能在数分钟内形成逆胶束溶液，表面活性剂的亲水端基和水分子组成的内核区，被与体相烃类溶剂接触的表面活性剂疏水部分所包围。这些体系在热力学上是稳定的，水滴主要是以单分子分散于烃类溶剂而形成连续相，其水/有机溶剂的界面相当大（约$100m^2\cdot ml^{-1}$）。应该指出，逆胶束的C_{mc}值，不象一般水溶液的正胶束那样，总是一个定值，因为有的体系存在着连续自我聚合作用。此外，水/表面活性剂的摩尔比也影响逆胶束的C_{mc}和聚集数；逆胶束的C_{mc}值、形状和大小，也随着所用表面活性剂的类型和浓度、非极性本体溶剂的性质、水的含量以及其他共存物质（或杂质）的性质和浓度的不同有极大变化。

逆胶束介质的分析特性主要分为4个方面：

① 增溶能力和结合能力；

② 对化学平衡位置的影响；

③ 对反应速率和反应路线的影响；

④ 对非极性溶剂的本体溶液和微环境性质的影响。

其中第①点是逆胶束最重要的分析特性，主要应用于液液萃取，可提高分析方法的选择性和灵敏度。值得指出的是：应用不同逆胶束体系以逆流萃取法分别萃取各个稀土金属离子，并提出了一数学模型以优化各种萃取条件，已获得了成功。除此之外，逆胶束也能有效地增溶生命物质，如酶，细菌细胞和抗体等，已有逆胶束用于分离、回收和纯化生物工程产物，如

蛋白质和氨基酸等。表 5-13 列出了在金属离子分离中不同类型的萃取剂，表 5-14 和表 5-15 列出了应用实例。

表 5-13 应用于金属离子分离的萃取剂[3]

类型	名称	结构
阴离子交换类型	Primene	$(CH_3)_3C(CH_2C(CH_3)_2)_4NH_2$
	Aliquat 336	$R_3N(CH_3)^+Cl^-$　　R=C_8-C_{10}
	Adogen 381	R_3N　　R=异辛基
	Alamine 336	R_3N　　R=C_8-C_{10}
	三正辛胺	R_3N　　R=正辛基
	Adogen 283	R_2NH　　R=C_{13}
酸式萃取剂	二(2-乙基己基)磷酸	$(C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2O)_2PO_2H$
	Versatie 10	R_3CCO_2H　　R=C_8
	SYNEX 1051	R, R, SO_3H　　R=C_9H_{19}
	脂肪酸	RCO_2H　　R=$C_{14}-C_{18}$
溶剂化萃取剂	三正丁基磷酸盐	R_3PO　　R=C_4H_9O
	三辛基磷化氧	R_3PO　　R=C_8H_{17}
	己硫醚	RSR　　R=C_6H_{13}
络合型萃取剂	Kelex 100	N, R, OH　　R=$C_{12}H_{25}$
	LIX 63	$C_4H_9CH(C_2H_5)CH(OH)C(NOH)CH(C_2H_5)C_4H_9$
	LIX 34	N, $NHSO_2R$　　R=对十二烷基苯
	LIX 54	R_2—$COCH_2COR_1$　$R_1=CH_3$，R_2=对(或间)十二烷基
	LIX 65N	R_3, R_2, —C=NOH, OHR_1　　R_1= (苯基)　R_2=H　$R_3=C_9H_{19}$

表 5-14 溶剂萃取中表面活性剂的应用实例[1]

表中符号说明：

ETDA 溴化乙基三(十二烷基)铵
Calmagite 1-(1-羟基-4-甲基-2-苯偶氮-2-萘酚-4-磺酸
HDTMA S-十六烷基三甲基铵
GBHA 乙二醛缩双(2-羟基苯铵)
Ph_4M 四苯基镤(钾)
TTA 噻吩甲酰三氟丙酮
DAMBAC 氯化二烷基甲基苄基铵
PV 邻苯二酚紫
TDEA 溴化三-(十二烷基)甲基铵
BPR 溴邻苯三酚红
DPG 二苯胍
CPAⅡ 偶氮氯膦Ⅱ
TPAC 氯化四苯钾
NDMAP 6-亚硝基-3-二甲基氨基苯酚
Oxine-S 8-羟基喹啉-5-磺酸
TDBAC 氯化十四烷基二甲基苯基铵
DCTA 1,2-二氨基环已烷四乙酸
TOMA 三辛基甲基铵
EBT 铬黑 T+
TGA 巯基乙酸
BTPP 正氯化丁基三苯基镤
TOA 三正辛胺
Py 吡啶
XO 二甲酚橙
DONS 2,3-二羟基萘磺酸
DOBM 氯化十二烷基辛基甲基苄基铵
Collidine 可力丁(4-乙-2-甲氮苯)

续表

被测离子 (Me)	配位体 (L)	表面活性剂 (S)	溶剂	pH	被萃取络合物的组成 $n_{Me}:n_L:n_S$
Al^{3+}	PV	CPB	n-C_4H_9OH	7.4～10	1:2:5
	PV	EDTA	乙酸正丁酯	6.0	1:2:3
	Calmagite	Aliguat 336	$CHCl_3$	8.6	1:3
Be^{2+}	CAS	HDTMA	n-C_4H_9OH	6.6～7.0	1:2:4
Bi^{3+}	I	Zeph	CH_2ClCH_2Cl	5	1:4:1
Ca^{2+}	GBHA	Zeph	CH_2ClCH_2Cl	12.7～13.0	
	GBHA	CPB	n-C_4H_9OH		
Co^{2+}	SCN^-	Zeph	$CHCl_3$	2～7	1:4:2 $[Co(SCN)_4(H_2O)_2]S_2$
	NDMAP	Zeph	CH_2ClCH_2Cl	5.8	1:3:3
	亚硝基R盐	Zeph	$CHCl_3$	6.0～8.0	1:3:6
	亚硝基R盐	N-235	二甲苯	6	—
		Aliguat 336	$CHCl_3$	5.5～6	1:3:3
	PAR (有EDTA存在)	Zeph	$CHCl_3$	7.5～10	—
	PAR	Zeph	$CHCl_3$	5.8～10.0	1:2
	PAR	N-263	二甲苯	6.4～10.0	—
	PAR	CPB	$CHCl_3$	6～8	—
Co^{3+}	PAR	Zeph	$CHCl_3$	5.5～10	1:2:1
	PAR	Ph_4M^+ (M=P,As)	$CHCl_3$	4～10	1:2:1
Co^{2+}	锌试剂	Zeph+Py	$CHCl_3$	8.3～9	1:1:2 (Py)
	1-亚硝基 2-羟基 3-萘酸	Zeph	CH_2ClCH_2Cl	3.5～5.7	—
	Oxine-S	Zeph	$CHCl_3$	6.8～9.3	1:3:3
Cr^{3+}	PAR	Zeph	$CHCl_3$	5～5.5	$Cr(HC)_2$ $(L)^-,Z^+$
		TDBAC	$CHCl_3$	4.8～5.2	1:3:1
	DCTA	TOMA	$CHCl_3$	3.5～3.8	—
	DCTA	Aliquat 336	$CHCl_3$	4.5	—
Cu^{2+}	SCN	Zeph	$CHCl_3$	<1.2	1:4:2
	Oxine-S	Zeph	$CHCl_3$	3.5～6.0	1:2:2
	锌试剂	Zeph	$CHCl_3$	7.5～9.6	1:1:2
		Zeph	$CHCl_3$	8.0～8.5	—
	PV	TDEA	苯	7.5～8.5	1:2:2
	PAR	Ph_4M^+ (M=P,As)	$CHCl_3$	6～8	Cu(HL) $(L)^-,(PhM^+)$
Fe^{2+}	PAR	Zeph	$CHCl_3$	5～8	Fe(HL) $(L)^-Z^+$
	(有EDTA存在)	Zeph	$CHCl_3$	10	—
	PAR	Zeph	$CHCl_3$	9.0～10.5	—
Fe^{3+}	SCN^-	Zeph	$CHCl_3$	(0.1～3.0)mol·L^{-1} (HCl)	
	Oxine-S	Zeph	$CHCl_3$	4.5～8.5	1:3:3
	TTA	TOMA	苯	～1.0	
	试钛灵	DAMBAC	苯	6.1～11.5	1:3:6
	PAR	Zeph	$CHCl_3$	4～9.5	1:2:1
Ga^{3+}	PV	CPB	n-C_4H_9OH	5.4～6.5	1:2:2
	XO	Aliquat 336	—	—	—
	PAR	Zeph	$CHCl_3$	4.2～7.4	1:2
In^{3+}	PV	CPC	n-C_4H_9OH	6.2～8.0	1:2:2
Mg^{2+}	EBT	Zeph	CH_2Cl-CH_2Cl	11.2～12.2	—
	EBT	TOA	$CHCl_3$	10.5～12.5	1:2:3

续表

被测离子 (Me)	配位体 (L)	表面活性剂 (S)	溶剂	pH	被萃取络合物的组成 $n_{Me}:n_L:n_S$
Mo(Ⅵ)	茜素红-S	Zeph	CH_2ClCH_2Cl	4.5～5.5	1∶3∶3
	茜素红-S	Zeph	CH_2ClCH_2Cl	5.1～5.7	1∶3∶3
	PV	AMB	$CHCl_3$	(0.25～0.6)mol·L^{-1} (HCl)	1∶2∶2
	SCN^-	Zeph	$CHCl_3$	0.5mol·L^{-1}(HCl)	1∶2
	邻苯二酚	BTPP	$CHCl_3$	>3.4	—
	TGA	Aliquat 336	$CHCl_3$	HAC	—
	钛铁试剂	Zeph	$CHCl_3$	6.5～8.0	1∶3
Nb(Ⅴ)	BPR	DOMA	乙酸戊酯	(1～2.5)mol·L^{-1}	—
	邻苯二酚	BTPP	$CHCl_3$	(H_2SO_4)	
	PAR (草酸盐存在下)	Ph_4M^+ (M=P,As)	$CHCl_3$	5.5	$NbO(C_2O_4)(L)^-(Ph_4M_2)$
Ni^{2+}	Oxine-S	Zeph	$CHCl_3$	7.5～8.3	1∶3∶3
	PAR(EDTA 共存)	Zeph	$CHCl_3$	9.3	1∶2∶2
Pd^{2+}	SCN^-	Zeph	$CHCl_3$	8～9.5	1∶2∶2
				(0.01～0.2)mol·L^{-1} (HCl)	1∶6∶4
	PAR	Zeph	$CHCl_3$	9.40 (6～7.5、9～10.5)	Pd(L)(OH^-)Z
	偶氮钯	CTMAB	n-C_4H_9OH	6.5	
	偶氮胂Ⅰ	CTMAB	n-C_4H_9OH	6.5	
Se^{3+}	XO	ETDA	二甲苯	6.0～6.7	1∶1∶2
	CPAⅠ	DPG,TPAC 或 DOA	n-C_4H_9OH	2	—
Sn(Ⅳ)	SCN^-	Zeph	$CHCl_3$	(1～1.5)mol·L^{-1} (HCl)	1∶4∶2
	PV	TDEA	二甲苯	3.6	1∶2∶2
Ti^{3+}	I^-	Zeph	CH_2ClCH_2Cl	4～6	1∶4∶1
Ti^{4+}	DONS	DOBM	苯	5.4	—
	邻苯二酚	BTPP	$CHCl_3$	1.8	—
Tl^{3+}	I^-	Zeph	CH_2ClCH_2Cl	6	1∶1
U(Ⅵ)	偶氮胂Ⅰ	DOBM	$CHCl_3$	0.8～1.2	1∶1
V(Ⅳ)	邻苯二酚	BTPP	$CHCl_3$	2.4～2.7	—
V(Ⅴ)	邻苯二酚	TBA	$CHCl_3$	3.5～5.5	
		Collidine	$CHCl_3$	4.2～4.8	
V(Ⅴ)	PAR(EDTA) 存在	Zeph	$CHCl_3$	6.8	1∶1
	PAR	Zeph	$CHCl_3$	6.5～7.0	—
	PAR	Ph_4M^+ (M=P,As)	$CHCl_3$+丙酮 (5+1)	4～6	$VO_2(L)^-(Ph_4M^+)$
W(Ⅴ)	SCN^-	Zeph	$CHCl_3$	3～5(HCl)	1∶6∶1
W(Ⅵ)	邻苯二酚	BTPP	$CHCl_3$	(2～1.75)mol·L^{-1} (H_2SO_4)	—
Y^{3+}	XO	ETDA	二甲苯	5.5～6.5	1∶1∶2
稀土	BPR	CPB	正或异丁醇	8	—
Zr^{4+}	茜素红-S	TOA (一氯乙酸盐)	甲苯	4.1	1∶1

表 5-15　有机溶剂中表面活性剂萃取体系的应用实例[3]

金属离子	水相条件	表面活性剂	有机溶剂	添加剂或共用萃取剂	备　注
Nd,Tb,Tm		二(2-乙基己基)磷酸	环己烷	—	K_s①=2.53
				甘氨酸	K_s①=2.85
				3-巯基丙酸	K_s①=2.35

续表

金属离子	水相条件	表面活性剂	有机溶剂	添加剂或共用萃取剂	备注
Cm,Cf	大量电解质存在	二(2-乙基己基)磷酸	—	—	K_s[①]=1.2～6.0
Ta,Nb	草酸或盐酸水溶液	二(2-乙基己基)磷酸	戊烷	—	萃取率为 85%
Co,Ni		二(2-乙基己基)磷酸	正十二烷,二甲苯或正十二醇	—	—
Zn	$ZnSO_4$ 水溶液	二(2-乙基己基)磷酸	煤油	—	—
镧系,锕系		二(2-乙基己基)磷酸	芳香族溶剂	二壬基萘磺酸	—
Al,Ga,In		癸酸	苯或辛醇	$NaClO_4$	—
Cu	高氯酸钠水溶液	癸酸	苯或辛醇		—
Th	含其他金属离子的乙酸溶液	Versatic-10	丁醇	—	—
Cu,Cd,Co,Ni	废水	棕榈酸,硬脂酸或亚油酸	煤油	—	—
Zn,Co	水溶液	(t-十二烷基硫化)乙酸	煤油	—	—
Fe	硝酸水溶液	三正丁基磷酸盐	煤油	—	—
Mo	盐酸水溶液	1,5-双(二辛基-氧膦基)戊烷	氯仿	—	萃取率为 93%
Pd	硝酸中	庚硫醚	苯或氯仿	—	—
镧系	高氯酸水溶液	二(十二烷基)萘磺酸	甲苯	—	
				4-叔丁基环己基-15-冠醚-5	萃取率提高
Cu	与其他离子共存	5-(二辛基氨甲基)-喹啉-8-醇	氯仿	—	—
Ni	—	Kelex 100	氯苯	三辛烷膦化氧	—
Ga,Al	氢氧化钠水溶液	Kelex 100	煤油	—	—
Sn	盐酸水溶液	三辛烷膦化氧	苯或 CCl_4	—	—
Tn	—	Aliquat 336	二甲苯	抗坏血酸	—
Ge	柠檬酸水溶液	Aliquat 336	二甲苯	—	萃取率为 99%
Re,W	硝酸水溶液	Adogen 381	二甲苯	—	回收率为 90%
Pd	盐酸水溶液	盐酸三辛胺	1-戊烯	—	—
Al,Ga,In	草酸水溶液	三辛胺	四氯化碳	—	—
Nb,Ta	—	三辛胺	氯仿	PAR[②]	—
Zn,Cd	—	氯化十四烷基二甲基苄基铵	苯	BMPP[③]	—
Rh	盐酸水溶液	氯化四辛铵	甲苯	—	萃取率为 98%
Tl	乙酸水溶液	碘化三壬基十八烷基铵	甲苯	—	—
Cu	氯化物水溶液	氯化三正十二烷基铵	甲苯	—	—
Fe	硫酸盐水溶液	Primene 81R	苯,氯仿或煤油	—	萃取率 为 84%
Pt	铜、镍离子水溶液	烷基大环二氧四胺	—	—	—
碱土金属	水溶液	聚氧乙烯乙二醇-4-壬基苯基醚	1,2-二氯乙烷	—	—
镧系元素	水溶液	Triton X-100 或 405	二氯乙烷	苦味酸根	—
Au	盐酸	PONPE-7.5	二氯乙烷		
镧系元素	水溶液	Triton X-100 磷酸单酯	1,2-二氯乙烷		K_s=1.7
食品染料	缓冲水溶液	三正辛胺	氯仿、戊醇或二氯甲烷		
人造染料	药物分离中	三正辛胺	氯仿		
甾族硫酸盐	血浆中	氯化苯基三丁基铵	苯		回收率为 75%～100%
木质素磺酸盐	硫化物废液	三辛基胺,二辛基胺或十二烷基胺	丁醇,戊醇,环己醇		

① K_s 为相邻被萃取物间的平均分离系数。
② PAR 总称为 4-(2-吡啶偶氮)间苯二酚。
③ BMPP 总称为 4-苯甲酰-3-甲基-1-苯基吡唑啉-5-酮。

第三节 用于水溶液中分离富集的表面活性剂

一、析相液-液萃取法（浊点析相法）

浊点析相法是利用聚氧乙烯型非离子表面活性剂水溶液的“浊点”特性，待温度到达其浊点后，胶束溶液分为胶束相和水相，被分离富集的物质通常包含于胶束相，从而达到分离富集的目的。

水溶性的非离子表面活性剂水溶液，在低温时是透明的；若温度升高，则会突然变为混浊；冷却时又呈透明。溶液由透明变到混浊和由混浊转为透明的平均温度，称为浊点。该现象可作如下解释：非离子表面活性剂中的聚氧乙烯链与水中的氢原子以微弱的化学力结合，形成氢键而溶于水；当升高温度（或溶入盐）时，结合的水分子就逐渐脱离，与此同时，表面活性剂分子聚集，胶束质量增加；在接近浊点时，胶束质量的增加愈来愈显著，达到一定温度（浊点）时，胶束大到肉眼可以观察到溶液变混浊的程度；再升高温度，胶束质量继续增大，因作用于胶束的浮力大于布朗运动而析出富含表面活性剂的相；冷却后，聚氧乙烯链的醚氧重新与水分子以氢键结合，溶液又变为透明。

浊点析相法近年来有了较快的发展，主要表现为两个方面：一个方面是开发适用于浊点析相法的表面活性剂和寻找析相的优点条件。在应用中，传统的非离子表面活性剂，如 Triton X-100浊点较高（约70℃），不仅使操作不便而且不适用热不稳定体系。新近提出的Triton X-114、聚氧乙烯壬酚（7.5）醚（PONPE-7.5）等，浊点较低，适于在室温下析相萃取富集许多物质（包括热不稳定的蛋白质），因此改善析相条件方面主要是研究以盐析效应降低浊点。另一方面是根据阳离子螯合作用机理，第一族阳离子能螯合于聚氧乙烯链的螺旋结构内的氧原子上而被其萃取，（析相的）阴离子位于螺旋线外，这使得被析相物-胶束配合物更为稳定。在理论研究的基础上，析相法的应用领域也逐渐扩大，不仅用于分离，富集金属离子（形成螯合物或所形成的螯合离子与体积庞大的反离子形成离子缔合物），而且也能萃取有机化合物，包括蛋白质。表 5-16 列举了一些常用的非离子表面活性剂的 C_{mc}和浊点，表 5-17 列出应用实例。

表 5-16 常用非离子表面活性剂的 C_{mc}和浊点①[3]

名称	C_{mc}/mol·L^{-1}	浊点 θ/℃	名称	C_{mc}/mol·L^{-1}	浊点 θ/℃
Triton X-100	3.0×10^{-4}	64	CO-610 ($R=C_9H_{19}$；$n=7.5$)	8.0×10^{-5}	26
Triton X-114	—	23	烷基聚氧乙烯乙二醇单醚系列：		
Brij-96	9.2×10^{-5}	54	$R=C_8$；N②$=3$	7.8×10^{-3}	8
溴代 Brij-96	1.0×10^{-4}	60	$R=C_8$；$N=4$	8.5×10^{-3}	40
溴代 Tween-80	1.85×10^{-5}	90	$R=C_{10}$；$N=3$	—	0
PONPE-7.5	8.5×10^{-5}	1～7	$R=C_{12}$；$N=3$	5.8×10^{-5}	0
IGEPAL 系列：			$R=C_{12}$；$N=4$	—	4
$R-C_6H_4O\ (C_2H_4O)_{n-1}CH_2CH_2OH$			$R=C_{12}$；$N=5$	6.5×10^{-5}	31
CO-620 ($R=C_8H_{17}$；$n=7$)	—	22	$R=C_{16}$；$N=3$	—	20

① 数据在表面活性剂浓度为1.0%纯水溶液中测定。

② N——乙二醇的聚集数。

表 5-17 浊点析相法应用示例[3]

金属离子	螯合剂	表面活性剂	备注
Zn	PAN①	PONPE-7.5	浓缩倍数为 40
Ni	TAN②	Triton X-100	浓缩倍数为 30
Ni	PAN	OP	浓缩倍数为 15～20
Zn	PAMP③	PONPE-7.5	—
Au（盐酸中）	—	PONPE-7.5	回收率≥95%
Cd，Ni	PAMP	PONPE-7.5	—
Fe	HAHBA④	Triton X-100/BL⑤4.2	萃取率为 94%

① PAN 总称为 1-（2-吡啶偶氮）-2-萘酚。
② TAN 为 1-（2-噻唑偶氮）-2-萘酚。
③ PAMP 为 2-（2-吡啶偶氮）-5-甲基苯酚。
④ HAHBA 为 4-庚基氨基-2-羟基苯甲酸。
⑤ BL4.2 为聚氧乙烯十二醇醚（4.2）。

二、形成凝聚体的析相法

该析相法是在被分离富集物质存在下，某些离子表面活性剂溶液分成两个液相的分离法。

形成凝聚体作用发生于某种物质的离子在带电荷的表面活性剂（如季铵盐阳离子）水溶液中，开始时，这种物质的离子与胶束聚合成亚微观的晶簇，接着聚合成显微滴，再进一步凝聚，这些显微滴能以富含表面活性剂的连续相析出，此时，出现两个明显的相，当再加入适当的电解质时，富含表面活性剂的相能沉淀或絮凝析出。除了阳离子和阴离子表面活性剂外，蛋白质、合成高聚物和微乳液也有形成凝聚体的行为。应注意的是：溶液中表面活性剂的浓度必须高于其C_{mc}，因溶液中存在胶束，故须加入一定量的电解质以诱导凝聚作用，这种电解质浓度称为临界电解质浓度（C_{ec}）。例如，在 30℃，在 0.15mol·L^{-1}NH_4SCN 存在下，CTMAB 能形成凝聚体体系。

Dubin 等曾根据表面电荷的不同以分离血红蛋白质，较详细地研究了牛血清蛋白或核糖核酸酶与阳离子聚电解质、聚二甲基二烯丙基氯化铵的配合反应，此反应常伴随着形成凝聚体的作用。这作用在一定离子强度下，随着 pH 的升高而产生，研究表明，要使两相分离，必须有适宜的离子强度及聚电解质与蛋白质间适合的比例。

三、胶束增效的超滤法（MEUF）

本法也是相对较新的分离技术，其基本方法是：将离子型表面活性剂加到有被分离对象存在的水溶液中，这时所加入的表面活性剂胶束使溶液中的疏水性有机物（或能与胶束结合的金属离子/金属螯合物）增溶入胶束相，然后将此溶液通过其孔径极小足以阻止胶束通过的超滤膜，因此，与增溶于胶束的有机物或金属螯合物被富集，而渗过液中则仅含未被增溶的溶质和表面活性剂单分子。MEUF 法已成功地应用于从废水中除去高价金属离子（如 Cu^{2+}）；在流水中除去正醇和苯等其他有机物；可望成为提纯含有有机物和重金属离子的优良手段，也可望在工业上得到应用。

MEUF 的效率，直接与被分离物在胶束介质中的分配系数相关联，而其分配系数则决定于表面活性剂和介质的 pH 等条件。

Pramauro 等曾以离子表面活性剂（SDS 或 CTMAB）胶束溶液以 MEUF 技术预富集 20 种苯胺衍生物，富集倍数可达 14～20。在低 pH 介质中，在 SDS 胶束存在下，借被分离物与胶束的静电引力和憎水相互作用等定量地分离出所富集的样品，可用于高效液相色谱分析，并

认为若在极稀的样品水溶液中，应采用C_{mc}低的表面活性剂（例如有长烷基链的表面活性剂），可获得更高的富集倍数[4]。

MEUF[5]现已扩展为胶体增效的超滤法（CEUF），除应用表面活性剂外，还可用聚电解质。聚电解质是具有很多离解功能基的高聚物，聚电解质虽不具有表面活性或表面活性很低，但除聚皂（聚合物骨架联接了长烃链的聚电解质，称为聚皂）的特性外，还有类似于表面活性剂的作用。例如在含许多其他物质共存的离子混合液中，加入与欲分离的离子带相反电荷的聚电解质或离子型表面活性剂，则欲分离的离子就与加入的聚电解质或表面活性剂形成相应的聚集体，将此溶液通过装有孔径小至足以阻止这些聚合体的超滤膜的超滤器，可成功地分离或（和）富集特定的离子，如对Ca（Ⅱ）、Cu（Ⅱ）、Zn（Ⅱ）、Cd（Ⅱ）等阳离子及CrO_4^{2-}等阴离子除去率可高达99.80%。

有关MEUF较详细的综述，可参见文献[5]。

参 考 文 献

1 戚文彬编．表面活性剂与分析化学．北京：中国计量出版社，1986

2 赵国玺编．表面活性剂物理化学．北京：北京大学出版社，1984

3 Wille L. Hinze、Daniel W. Armstrong (Eds.). Ordered Media in Chemical Separations. Washington D. C., American Chemical Society, 1987

4 Edmondo Pramauro et al. Analyst, 1993; 118: 23

5 R O Dum et al. Sep. Sci. Technol., 1985; 20: 257

第二篇　定性分析

第六章　无机定性分析

现代仪器分析方法的发展和普及使无机定性分析变得简单、方便而且准确，但无机定性分析的化学方法，作为仪器分析法的补充，还是被广泛采用。本章简要介绍常见的和某些稀有元素阳离子和阴离子的化学分析方法。

第一节　常用试剂与离子的反应

表 6-1、6-2 按 1989 年国际纯粹化学和应用化学联合委员会（IUPAC）建议的元素周期表分族方法排列[1,2]，即分为 1，2，…，18 等 18 个族，其括号内的 IA，IB，…等为原来的分族，为便于对照，亦同时列出。表 6-1、6-2 中的注解集中附于表 6-2 后。

表中符号说明：

符号	说明	符号	说明
+	产生沉淀，沉淀下不注明颜色的都是白色	++(−)	产生不溶于稀强酸的沉淀，沉淀能溶于过量试剂
(+)	较难产生沉淀	(++)−	较难产生不溶于稀强酸的沉淀，沉淀能溶于过量试剂
++	产生沉淀，沉淀不溶于稀强酸(0.3mol·L^{-1}HCl)	→	变成……
(++)	较难产生沉淀，沉淀不溶于稀强酸	(→)	能发生反应，但较难
+(+)	产生沉淀，沉淀不溶于弱酸(如乙酸)	↑	不加热即产生挥发性化合物
+−	产生沉淀，沉淀溶于过量试剂	(↑)	在加热时产生挥发性化合物
+(−)	产生沉淀，沉淀难溶于过量试剂	a	仅当与高氧化态阴离子共存时才产生沉淀
×	无可见现象	c	仅当与高氧化态阳离子共存时才产生沉淀
−−	形成可溶性络合物	H^+	酸性介质
(−−)	形成不稳定的络合物	OH^-	碱性介质

表 6-1　各族离子与常用酸碱的反应(包括水)

试剂		水溶液颜色	加水	HCl(0.1 mol·L^{-1})	H_2SO_4(1+3)	HF	H_2S	NaOH(0.1 mol·L^{-1})	氨水(0.1 mol·L^{-1})	NH_3+NH_4Cl (pH≈9)
1(ⅠA)	Li^+	…	×	×	×	(+)	×	×	×	×
	Na^+	…	×	×	×	×	×	×	×	×
	K^+	…	×	×	×	×	×	×	×	×
	Rb^+	…	×	×	×	×	×	×	×	×
	Cs^+	…	×	×	×	×	×	×	×	×
11(ⅠB)	Cu^{2+}	蓝	×	×	×	(+)蓝	++黑	+(−)蓝	+−蓝绿	+−蓝
	Ag^+	…	×	++	(+)	×	++黑	+棕	+−白→棕	+−
	Au^{2+}	黄	×	×	×	×	++棕黑	(+)−红-棕	+黄	+黄

续表

试剂		水溶液颜色	加水	HCl(0.1 mol·L^{-1})	H_2SO_4(1+3)	HF	H_2S	NaOH(0.1 mol·L^{-1})	氨水(0.1 mol·L^{-1})	NH_3+NH_4Cl (pH≈9)
2(ⅡA)	Be^{2+}	…	×	×	×	−−	×	+(−)	+	+(−)新沉淀,热时溶解
	Mg^{2+}	…	×	×	×	(+)	×	+	+	×a
	Ca^{2+}	…	×	×	(++)	+ (+)	×	+a	×a	×a
	Sr^{2+}	…	×	×	++	(+)	×	×a	×a	×a
	Ba^{2+}	…	×	×	++	(+)	×	×a	×a	×a
	Ra^{2+}	…	×	×	++	(+)	×	×a	×a	×a
12(ⅡB)	Zn^{2+}	…	×	×	−	×	+ (+)	+−	+−	+−
	Cd^{2+}	…	×	×	×	(+)	++ 黄	+	+−	+−
	Hg_2^{2+}	…	×	++	++	×	++ 黑	+黑	+黑	+黑
	Hg^{2+}	…	×	×	×	×	++ 黑	+黄	+(−)	+
13(ⅢA)	BO_3^{3+}, ($B_4O_7^{2-}$)	…	×	++	+	−−	×	×c	×c	×c
	Al^{3+}	…	×	×	×	(+) −−	×	+−	+	+
	Ca^{3+}	…	×	×	×	×	×c	+−	+−	+−
	ln^{3+}	…	×	×	×	×	+ (+) 黄	+(−)黄白	+	+
	Tl^{+}	…	×	++	×	×	+,Tl^{3+} →Tl^{+} →黑 (酸性不强时)	×	× Tl^{3+}→ 红棕↓	×
3(ⅢB)	Sc^{3+}	…	×	×	×	++ (−−)	×	+−	+	+
	Y^{3+}	…	×	×	×	++	×	+	+	+
	La^{3+} (镧系)	①	×	×	(++)	++	×	+	+	(+)
	Ce^{4+}	黄	+ pH≈1	×	(++)	++	×	+黄	+黄	+黄
	Th^{4+}	…	×	×	(+)(Th^{4+}浓时)	++	×	+	+	+
	UO_2^{2+}	黄	×	×	×	−−	×	+黄	+黄	+黄
14(ⅣA)	CO_3^{2-}	…	×	×↑	×↑	×↑	×	×	×	×
	CH_3COO^-	…	×	×	×(浓度大时有醋味)	×	×	×	×	×
	$C_2O_4^{2-}$	…	×	×	×	×	×	×c	×	×c
	SiO_3^{2-}	…	(+)	++	++	×↑	×	×c	×	×c
	Ge^{4+}	…	(+) pH<0	×↑$GeCl_4$ 86℃(沸点)	×	−−	++ 白	+−	(+)	(+)
	Sn^{2+}	…	(+) ph≈2	×	×	×	++棕	+−	+	+
	Sn^{4+}	…	+ pH≈0	×(↑) $SnCl_4$,114℃	×	−−	++黄	+−(如为SnO_3^{2-},则不变)	+	+
	Pb^{2+}	…	×	++	++	+(+)	++ 黑	+−	+	+ ($PbCl_2$)
4(ⅣB)	Ti^{4+}	…	(+) pH<2	×	×	−−	×	+(+)	+	+(+)
	Zr^{4+}	…	(+−) pH≈2	×	×	(+) −−	×	+(+)	+	+(+)
	Hf^{4+}	…	(+) pH≈2	×	×	−−	×	+(+)		+(+)

续表

试剂		水溶液颜色	加水	HCl(0.1 mol·L^{-1})	H_2SO_4(1+3)	HF	H_2S	NaOH(0.1 mol·L^{-1})	氨水(0.1 mol·L^{-1})	NH_3+NH_4Cl (pH≈9)
15(ⅤA)	NH^{4+}	…	×	×	×	×	×	(↑)	×	×
	NO^{3-}	…	×	×	×	×	(++)(NO_3^-浓时→S)	×	×	×
	PO_4^{3-}	…	×	×	×	×	×	×c	×	×c
	AsO_3^{3-}	…	×	×	×	×	++黄	×	×	×
	AsO_4^{3-}	…	×	×	×	×	++黄(强酸性时)	×c	×	×c
	Sb^{3+}	…	+ pH≈0	×	×	×	++红橙	+−	+	+
	Sb^{5+}(H^+)	…	+ pH≈0	×	×	×	++红橙	+(−)	+	+
	Bi^{3+}	…	+ pH≈1	(+)(Bi^{3+}浓度大时)	×	×	++棕	+(−)	+	+
5(ⅤB)	V^{5+}③	H^+→黄	×	→黄②	→黄②	×	→蓝(+)棕	×c	×c	×c
	Nb^{5+}④(OH^-)	…	(+) pH≈13	++	++	+−	×	×c	×c	×c
	Ta^{5+}④(OH^-)	…	(+) pH≈13	++	++	+−	×	×c	×c	×c
16(ⅥA)	SO_4^{2-}	…	×	×	×	×	×	×	×	×
	SO_3^{2-}	…	×	×↑	×↑	×↑	(++)(→S)	×	×	×
	SeO_3^{2-}	…	×	×	×	×	++橙黄(Se+S)	×c	×c	×c
	TeO_3^{2-}	…	(+)	(+)	(+)	(+)	++棕	×c	×c	×c
6(ⅥB)	Cr^{3+}	绿	×	×	×	×	×	+−灰绿	+(−)灰绿	+(−)灰绿
	CrO_4^{2-}	黄	×	×	×	×	(++)(→S)	×	×	×
	MoO_4^{2-}	…	×	+−	+−	+(−)	(++)棕	×c	×c	×c
	WO_4^{2-}(OH^-)	…	×	++沸 白→黄	++沸 白→黄	+	(+)淡棕	×c	×	×c
17(ⅦA)	F^-	…	×	×	×	×	×	×	×	×
	Cl^-	…	×	×	×	×	×	×	×	×
	Br^-	…	×	×	×	×	×	×	×	×
	I^-	…	×	×	×	×	×	×	×	×
7(ⅦB)	Mn^{2+}	…	×	×	×	(+)	×	+ 白→绿→棕	+(−) 白→绿→棕	+ 白→绿→棕
	ReO_4^-	…	×	×	×(↑)	×	++黑	×	→蓝	→蓝
8(Ⅷ)	Fe^{3+}	黄棕	(+) pH≈2	×	×	−−	(+)[→S]	+ 棕	+ 棕	+ 棕
	Fe^{2+}	…	×	×	×	×	×	+ 白→绿→棕	+(−) 白→绿→棕(白色时可溶于过量试剂)	+ 白→绿→棕
	$Ru^{+,+}$	棕	×	×	×	×	(++)棕 −−蓝	+黑	+(−)黑	+(−)黑
	Os^{4+}	红	+ pH≈2	×	×	−−	++黑	(+)红棕	+棕	+棕

续表

试剂		水溶液颜色	加水	HCl(0.1 mol·L^{-1})	H_2SO_4(1+3)	HF	H_2S	NaOH(0.1 mol·L^{-1})	氨水(0.1 mol·L^{-1})	NH_3+NH_4Cl (pH≈9)
9(Ⅷ)	Co^{2+}	玫瑰	×	×	×	(+)	(+)黑	+玫瑰	+−蓝	(+)c 玫瑰
	Rh^{+}	红	×	×	×	×	++黑	+−黄暗绿	(++)黄	(++)黄
	$Ir^{2+,4+}$	棕(绿)	×	×	×	×	→绿 ++棕	→蓝绿(+)棕	(+)	(+)
10(Ⅷ)	Ni^{2+}	绿	×	×	×	×	(+)黑	+绿	+−暗绿	(+)−绿→蓝
	Pd^{2+}	棕	×	×	×	×	+(+)黑	+(−)棕	+−玫瑰红	+−红→无色
	Pt^{4+}	黄	×	×	×	×	(++)棕	+−黑棕(溶于浓碱)	−−	(+)黄

① 在水溶液中,下列离子的颜色为:Ce^{4+}(黄橙),Pr^{3+}(绿),Nd^{3+}(从玫瑰色至红紫色),Sm^{2+}(红棕),Sm^{3+}(黄),Eu^{3+}(玫瑰色),Dy^{3+}(黄绿),Ho^{3+}(黄),Er^{3+}(玫瑰色),Tu^{3+}(绿),Yb^{2+}(绿),La^{3+},Ce^{3+},Eu^{2+},Ga^{3+},Pb^{3+},Yb^{3+},Lu^{3+}等均为无色。

② 在 pH=2,热时析出 V_2O_5 沉淀。

③ 五价钒在溶液中可以多种形式存在:在酸性介质中为 VO_2^{+},VO^{3+},$H_3V_2O_7^{-}$,在碱性介质中为 VO_3^{-},$V_3O_9^{3-}$,$V_6O_{17}^{4-}$,$H_2VO_4^{-}$,此外,还有其他形式。

④ 通常形成杂多酸阴离子,在溶液中 Nb 和 Ta 往往形成氟和草酸盐的络阴离子,被碱或酸分解而形成沉淀。

表 6-2 某些无机试剂(除酸、碱外)与离子的反应

试剂		$(NH_4)_2CO_3$(1mol·L^{-1})	KCN	$AgNO_3$(0.1 mol·L^{-1})	$Na_2HPO_4$①(0.03 mol·L^{-1})	$(NH_4)_2S$	$BaCl_2$(0.05 mol·L^{-1})	$I_2$②	KI+HAC(0.1 mol·L^{-1})	$KMnO_4$+H_2SO_4(0.02 mol·L^{-1})(1 mol·L^{-1})	$K_4[Fe(CN)_6]$(0.02 mol·L^{-1})	Zn+H^{+}
1(ⅠA)	Li^{+}	(+)	×	×	(+)	×	×	×	×	×	×	×
	Na^{+}	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	K^{+}	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	Rb^{+}	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	Cs^{+}	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
11(ⅠB)	Cu^{2+}	+−绿	+−	×	+蓝	+(−)黑	×	×	++棕(→I_2)	×	++红棕	++红
	Ag^{+}	+−黄	+−	×	+黄	++黑	+	×	++黄	×	++	++黑
	Au^{3+}	+	−−	+③	+	+−棕黑	(+)	+−	+−绿	×	(+)绿	++黑,红
2(ⅡA)	Be^{2+}	+−	×	×	+	+(−)	×	×	×	×	×	×
	Mg^{2+}	×	×	×	+	×a	×	×	×	×	(+)	×
	Ca^{2+}	+	×	×	+	×a	×	×	×	×	+	×
	Sr^{2+}	+	×	×	+	×a	×	×	×	×	(+)	×
	Ba^{2+}	+	×	×	+	×a	×	×	×	×	(+)	×
	Ra^{2+}	+	×	×	+	×a	×	×	×	×	+	×
12(ⅡB)	Zn^{2+}	+−	+−	×	+	+(+)	×	×	×	×	++	×
	Cd^{2+}	+	+−	×	+	++黄	×	×	×	×	+	+
	Hg_2^{2+}	+(灰)	+黑	×	+	++黑	×	×	+(−)绿,黑	→无色	+	++黑
	Hg^{2+}	+(淡黄)	−−	×	+黄	++黑	×	×	+−红	×	+	++黑
13(ⅢA)	BO_3^{3-},($B_4O_7^{2-}$)	×c	×	(+)	×	×c	+	→无色	×	×	×	×
	Al^{3+}	+	+	×	+(+)	+	×	×	×	×	(+)	×
	Ga^{3+}	+−	×	×	+(+)	(+)	×	×	×	×	++	+
	In^{3+}	+(−)黄	+	×	+(+)	+(+)黄	×	×	×	×	++	+(+)
	Tl^{+}	×	×	×	×	+(+)黑	×	(→)无色	+黄	→无色	(+)	+(+)

续表

试剂		$(NH_4)_2CO_3$ (1mol·L^{-1})	KCN	$AgNO_3$ (0.1 mol·L^{-1})	$Na_2HPO_4$① (0.03 mol·L^{-1})	$(NH_4)_2S$	$BaCl_2$ (0.05 mol·L^{-1})	$I_2$②	KI+HAC (0.1 mol·L^{-1})	$KMnO_4$+H_2SO_4 (0.02 mol·L^{-1}) (1 mol·L^{-1})	$K_4[Fe(CN)_6]$ (0.02 mol·L^{-1})	Zn+H^+
3 (ⅢB)	Sc^{3+}	+−	+	×	+(+)	+	×	×	×	×	(+)	×
	Y^{3+}	+−	(+)	×	+(+)	+	×	×	×	×	+(+)	×
	La^{3+} 镧系	+	(+)	×	+(+)	+	×	×	×	×	++	×
	Ce^{4+}	+棕	(+)	×	+(+)黄	+黄	×	×	×	×	++[→Ce^{3+}]	→无色
	Th^{4+}	+−	+	×	++	+	×	×	×	×	++	×
	UO^{2+}	+−	(+)	+ [OH^-]	+	+棕	+ [OH^-]	×	×	×	++红棕	→绿
14 (ⅣA)	CO_3^{2-}	×	×	+	×	×	+	×	×↑	×↑	×	×
	Ac^-	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	$C_2O_4^{2-}$	×c	×	+	×	×c	+(+)	×	×	→无色	×	×
	SiO_3^{2-}	×c	×	(+)黄	×	×c	+(+)	×	×	×	×	+
	Ge^{4+}	(+)	+	×③	+	+−	(+) [OH^-]	×	×	×	+	+
	Sn^{2+}	+	+	++黑	+	+棕④	×	→ 无色	×	→无色	++	+黑
	Sn^{4+}	+−	+	×③	++	+−	×	×	×	×	++	+黑
	Pb^{2+}	+	+−	×	+(+)	++	(+) ($PbCl_2$)	×	++(−)黄	×	+(+)	++棕
4 (ⅣB)	Ti^{4+}	+(+)	+	×	+(+)	+(+)	×	×	×	×	++棕	→紫红 (绿)
	Zr^{4+}	+−	+	×	++	+(+)	×	×	×	×	++绿黄	×
	Hf^{4+}	+−	+	×	++	+(+)	×	×	×	×	++	×
15 (ⅤA)	NH^{4+}	×	(↑)	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	NO_3^-	×	×	×	×	++ [→S]	×	×	×	×	×	×⑤
	PO_4^{3-}	×c	×	+黄	×	×c	+	×	×	×	×	×
	AsO_3^{3-}	×	×	+黄	×	+−	+	→ 无色	×	→无色	×	↑(++) 黑
	AsO_4^{3-}	×c	×	+ 栗壳色	×	×	+	×	+[I_2]	×	×	↑(++) 黑
	Sb^{3+}	+	+	×	+	(++) −橙	×	×	×	→无色	×	++ (↑)黑
	Sb^{5+} [H^+]	+	+	×③	×	(++) −橙	×	×	→I_2	×	+黄	++ (↑)黑
	Bi^{3+}	+	+	×	++	++棕	×	×	+黑−−黄	×	++	++黑
5 (ⅤB)	V^{5+}⑥	×c	×	+(黄)	−−	(+)c →红	+(黄)	×	→I_2	×	++绿	→蓝
	Nb^{5+}⑦ [OH^-]	×c	×	++	×	×c	++	×	×	×	+(黄)	→棕
	Ta^{5+}⑦ [OH^-]	×c	×	++	×	×c	++	×	×	×	×	→黄
16 (ⅥA)	SO_4^{2-}	×	×	(+)	×	×	++	×	×	×	×	×
	SO_3^{2-}	×	×	×	×	(++) [→S]	+	→ 无色	×	→无色	×	×(↑)
	SeO_3^{2-}	×c	×	+	×	×	+	×	+红	→无色	×	++橙
	TeO_3^{2-}	×c	×	+	+	×	+	×	×红棕	→无色	×	++黑
6 (ⅥB)	Cr^{3+}	+绿	+绿	×	+绿	+绿	×	×	×	(→)黄	×	×
	CrO_4^{2-}	×	×	+砖红	×	(+)绿	+(+) 黄	×	→I_2	×	×	绿
	MoO_4^{2-}	×c	×	+	++黄	×c	+	×	[→]I_2	×	++棕红	++→蓝
	WO_4^{2-} [OH^-]	×c	×	+	+−	×c	++	→ 无色	×	×	++棕	→蓝

续表

试剂		$(NH_4)_2CO_3$ (1mol·L^{-1})	KCN	$AgNO_3$ (0.1 mol·L^{-1})	$Na_2HPO_4$① (0.03 mol·L^{-1})	$(NH_4)_2S$	$BaCl_2$ (0.05 mol·L^{-1})	$I_2$②	KI+HAC (0.1 mol·L^{-1})	$KMnO_4$ + H_2SO_4 (0.02 mol·L^{-1}) (1 mol·L^{-1})	$K_4[Fe(CN)_6]$ (0.02 mol·L^{-1})	Zn+H^+
17 (ⅦA)	F^-	×	×	×	×	×	+(+)	×	×	×	×	×
	Cl^-	×	×	++	×	×	×	×	×	×	×	×
	Br^-	×	×	++ 淡黄	×	×	×	×	×	→棕	×	×
	I^-	×	×	++ 黄	×	×	×	×	×	→棕	×	×
7 (ⅦB)	Mn^{2+}	+	+−	×	+	+玫瑰	×	×	×	+棕	++	×
	ReO_4^-	×	×⑧	+	×	(++)黑	(+)	×	→$I_2$⑧	×⑧	++红棕⑧	++
8 (Ⅷ)	Fe^{3+}	+棕	+−	×	+(+)黄	+黑	×	×	→I_2	×	++蓝	→无色
	Fe^{2+}	+→棕	+−	×	+	+黑	×	×	×	→无色	++白→蓝	×
	$Ru^{3+,4+}$	+	×	+红	×	+(−) −−棕蓝	+	→ 无色	+黑	→绿→黑	×	++黑
	Os^{4+}	+棕	−−	+	×	++黑	×	+	×	×	×	++黑
9 (Ⅷ)	Co^{2+}	+−玫瑰	+− 红	×	+(+)	+(+)黑	×	×	×	×	++绿	(+)
	Rh^{3+}	×	×	+	×	++黑	×	×	→红	×	→黄一棕	++黑
	$Ir^{3+,4+}$	(+)	×	(+)	×	+−棕	(+)	×	棕→红	绿→棕	×	++黑
10 (Ⅷ)	Ni^{2+}	+−绿	+−	×	+绿	+(+)黑	×	×	×	×	++棕黄	(+)
	Pd^{2+}	+(−)棕	+−	+③	×	+(+)黑	×	→ 无色	(+)黑	×	+	++黑
	Pt^{4+}	×	−− 无色	(+)	×	+(−)棕	(+)	×	→红	×	(+)	++棕

① 在含有柠檬酸盐或酒石酸盐的碱性溶液中，Na_2HPO_4 能沉淀下列阳离子：Au^{3+}，Be^{2+}，Mg^{2+}，Ca^{2+}，Sr^{2+}，Ba^{2+}，Hg^{2+}，镧系元素(Ⅲ)，In^{3+}，Zr^{4+}，Hf^{4+}，Th^{4+}，Pb^{2+}，UO_2^{2+}，Mn^{2+}。

② 含碘化钾的碘溶液不仅是氧化剂，而且表现为 I^- 的沉淀剂作用。

③ 与卤素络阴离子作用而沉淀。

④ 沉淀不溶于过量试剂，但溶于 $(NH_4)_2S_x$ 溶液。

⑤ 在碱性介质中，NO_3^- 被还原成 NH_3，在酸性介质中，则成 N_2，NO 或 NO_2。

⑥ 见第 265 页表 6-1 注③。

⑦ 见第 265 页表 6-1 注④。

⑧ 可能析出铼酸钾沉淀。

第二节　初步试验

初步试验往往可给离子检定提供重要的线索，本节列出某些常用的初步试验。其中有：灼烧试验、焰色试验、溶解度试验及氧化还原性物质试验。

一、灼烧试验

灼烧试验可在硬质玻璃试管中进行，试管长（5～6）cm，直径 0.5cm。试管中放约(0.1～0.3) g 试样，然后在火焰中缓缓加热，观察现象。由于灼烧时往往发生燃烧甚至爆炸，所以应小心进行，试管必须干燥。

首先应注意：如果试样在加热时炭化变黑，同时有棕黑色气体发生，并有焦糖气味，或有黑色焦油状物凝聚在管壁上，就说明试样中含有有机物，往往妨碍某些阳离子（例如 Fe^{3+}，Al^{3+}，Cr^{3+}，Zn^{2+}，Co^{2+}，Ni^{2+}等）的检出，故在分析这些离子前须预先除去有机物。其次，应注意管壁是否有升华物凝结，还应观察是否有气体逸出。试验现象及判断见表 6-3。

表 6-3　灼烧试验

产生的物质					可能的物质
状态	颜色	嗅味	其他特性	可能的产物	
气体	无色	无味	使火柴余烬复燃	O_2	过氧化物，氯酸盐，溴酸盐，碘酸盐，硝酸盐
	无色	无味	使澄清石灰水变浊	CO_2	碳酸盐及草酸盐等有机化合物
	无色	无味	燃烧时为蓝色火焰	CO	草酸盐和甲酸盐等有机化合物
	无色	无味	遇冷的光洁面有水珠	H_2O	含结晶水的盐，有机化合物，金属氢氧化物和含水氧化物，铵盐，潮湿的物质
	无色	腐蛋臭	使乙酸铅试纸变黑	H_2S	含水硫化物，某些亚硫酸盐和硫代硫酸盐
	无色	臭味	遇沾浓盐酸的玻棒发烟雾	NH_3	铵盐，硫氰酸盐和许多含氮有机化合物
	无色	燃硫嗅味	少量气体通入氢氧化钡水溶液，变浊	SO_2	亚硫酸盐，硫代硫酸盐，某些硫酸盐及多硫化物(氧化剂存在下)
	无色	无味	腐蚀玻璃(试管壁)	HF	氟化物(SiO_2 共存时)
	无色	燃时有蒜臭	有毒	As_4	砷酸盐，亚砷酸盐(碳或有机物共存时)
	无色		剧毒	HCN，$(CN)_2$	重金属氰化物，亚铁氰化物和铁氰化物
	黄绿色	窒息性嗅味	使淀粉-碘化钾试纸变蓝	Cl_2	铂、金、铜、铁等的氯化物，一般氯化物(氧化剂共存时)
	红棕色	刺激性嗅味	使浸有淀粉液的滤纸条变黄	Br_2	溴化物(氧化剂共存时)
	红棕色	刺激性嗅味		NO_2	硝酸盐(亚硝酸盐)
固体	紫色	刺激性嗅味	使浸有淀粉液的滤纸条变蓝	I_2	碘化物(氧化剂和酸性物质共存时)
	白色			升华物	挥发性酸的铵盐 Hg_2^{2+} 和 Hg^{2+} 的氯化物和溴化物(热时带黄色)，As_2SO_3(八面体结晶)，Sb_2O_3(针状结晶)，草酸(小心地加热至 150℃)
	黄色			升华物	S(热时红棕色)，As_2S_3(热时黑色)、As_2S_5，HgI_2(凝结在玻璃上变红)，FCl_3(一部分分解，一部分挥发成红棕色斑点)，游离硫或从多硫化物和重金属硫代硫酸盐产生的硫
	灰～黑色			升华物	从汞化合物产生的汞细粉，HgS(研碎则变红)在还原物质存在下，三价或五价砷化合物产生的 As(有臭味)，I_2(蒸气紫色)

二、焰色反应

进行试验时，用洁净的铂丝或镍铬丝沾着试样在氧化焰中加热。为使某些被试物转变为挥发性较大的氯化物，铂丝或镍铬丝最好先浸以浓盐酸，试验现象及判断见表 6-4。

表 6-4　焰色试验

火焰颜色	可能存在的盐类	火焰颜色	可能存在的盐类
黄色①	钠盐	黄绿色(苹果绿色)	钡盐
砖红色	钙盐	绿色	硼酸、硫酸以及易挥发的铜盐(蓝至绿色)
猩红色②	锶盐和锂盐		铋盐，碲盐、铊盐
紫红色	氰化物		
紫色	钾盐(淡紫色③)和铷盐、铯盐，(蓝紫色)，镓盐，氯化亚汞	淡蓝色	硒盐及铅、锡、锑、砷的挥发性化合物

① 只有火焰的强烈黄色持续几秒钟不退，才能认为有 Na^+ 存在，此黄色火焰透过蓝色玻璃片观察时则看不到黄色。

② 锶盐在煅烧后有碱性反应，锂盐煅烧后无碱性反应。

③ 如有 Na^+ 共存，则须通过蓝色玻璃片观察。

三、溶解度试验

通过试验溶剂对试样的作用，不仅对试样的组成可有很多认识，而且还可知道应该用什么溶剂来制备试样溶液以进行下一步检定。

溶解度试验按下列顺序进行：

水为溶剂　取少量试样粉末（火柴头大小）放在离心管中，加（15～20）滴水，不断搅拌，如果不溶于冷水，在水浴上加热（2～3）min。看是否溶解；如果观察不到显著的溶解，则可取出一些清液放在表面皿上蒸干，若有固体残渣，说明有部分溶解。

以盐酸为溶剂　如试样不溶于水，取少量试样粉末，在离心管中用 $2mol \cdot L^{-1}HCl$ 溶液处理，注意有无气体（CO_2，SO_2，H_2O，NO_2）逸出；如不溶解，可在水浴上加热片刻；如再不溶解，就把液体吸去，加入浓盐酸再试。

以硝酸为溶剂　如上法用稀硝酸（相对密度 1.2）加热，观察是否溶解；如不溶解或部分溶解，则改用浓硝酸（相对密度 1.42）。

以王水为溶剂　如试样不溶于盐酸和硝酸，或仅部分溶解，则将试样或不溶解的部分改用王水进行溶解，必要时加热。

各种溶剂的作用见表 6-5。

表 6-5　各种溶剂的作用

溶　剂	溶　解　的　物　质
水	(1) 除 $AgNO_2$ 以外大部分的硝酸盐和亚硝酸盐 (2) 除 AgX,Hg_2X_2,PbX_2,HgI_2 外，大部分的氯化物，溴化物，碘化物(X=Cl,Br,I) (3) 除 $BaSO_4$,$SrSO_4$,$PbSO_4$ 以及 Hg_2SO_4,$CaSO_4$,Ag_2SO_4(后三者稍溶)以外大部分的硫酸盐 (4) 除少数不很普通的盐外，大部分的钠盐，钾盐，铵盐
盐酸	(1) 除碱金属的氢氧化物，$Ba(OH)_2$ 及 $Ca(OH)_2$,$Sr(OH)_2$(前两者溶于水，后两者稍溶)外的所有的氢氧化物 (2) 弱酸盐(除碱金属和铵盐溶于水以外，所有的碳酸盐、磷酸盐、砷酸盐以及 ZnS,MnS,FeS,Fe_2S 等硫化物) (3) 活泼的金属(如 Zn,Fe) (4) 氧化性酸盐(如 $PbCrO_4$)；浓盐酸可溶解大多数金属、合金、金属氧化物(如 MnO_2)、氧化物矿石和一些硅酸盐和硫化物(CdS)，以及锡酸(形成 $SnCl_6^{2-}$)
HNO_3	金属(Ag,Bi,Pb,Cu,Mn)及其某些合金，不溶性磷酸盐，碳酸盐和硫化物(HgS 除外)
王水	贵金属及其合金，某些硫化物(HgS)，锑和锡的氧化物，氧化物矿石等

四、氧化性物质和还原性物质的试验

用适当的方法初步探索氧化性物质和还原性物质的存在，不仅对这些物质的进一步确证提供线索，而且可从某些氧化性（或还原性）物质的存在，反证另一些可与之反应的还原性（或氧化性）物质不可能存在。

例如，在酸性溶液中，下列相对应的离子不可能共存：MnO_4^- 与 I^-，Br^-，AsO_3^{3-}，SO_3^{2-}，$S_2O_3^{2-}$，S^{2-}等；$Cr_2O_7^{2-}$ 与 SO_3^{2-}，$S_2O_3^{2-}$，Br^-，I^-，NO_2^-；NO_2^- 与 S^{2-}，I^-。在碱性溶液中，下列相对应的离子不可能共存：CrO_4^{2-} 与 S^{2-}；MnO_4^- 与 S^{2-}，SO_3^{2-}，AsO_3^{3-} 等。

现将一些氧化性物质试验列于表 6-6，一些还原性物质试验列于表 6-7。

表 6-6　氧化性物质试验

试　验	可能存在的物质举例	备　注
1. KI 试验 取(1～2)滴试液以 $1mol \cdot L^{-1}$ H_2SO_4 酸化加数滴苯(或四氯化碳)和(1～2)滴 $1mol \cdot L^{-1}KI$ 溶液，摇动后，苯层呈紫色； 或将试液酸化后，加(1～2)滴 $1mol \cdot L^{-1}KI$ 再加少量淀粉溶液，呈蓝色	MnO_4^-,CrO_4^{2-},($Cr_2O_7^{2-}$),NO_2^-,ClO_3^-,ClO^-,BrO_3^-,IO_3^-,IO_4^-,$[Fe(CN)_6]^{3-}$,AsO_4^{3-},H_2O_2 及其他过氧化物(加少许钼酸铵为催化剂)	

续表

试　　验	可能存在的物质举例	备　　注
2. $MnCl_2$ 试验 置 4 滴试液于小试管中，加 10 滴 $MnCl_2$（在浓 HCl 的饱和溶液中），溶液呈棕色或黑色	CrO_4^{2-}，$[Fe(CN)_6]^{3-}$，ClO_3^-，NO_3^-，NO_2^-（因生成 NO_2 全液而现黄棕色）	·
3. Fe^{2+}-SCN^-试验 在点滴板上将 1 滴试液与 1 滴无色试剂处理，溶液变成红色	许多氧化剂（包括某些不溶性氧化剂）	试剂：溶解 9g$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 于 50mlHCl(1+1)，然后加少许锌粒，待颜色退去后，加 5g 硫氰酸钠，待红色退去再加 12g 硫氰酸钠，将上层清液与未反应的锌粒分离，可用 1d。如用前发现溶液变红，须再加少许锌粒以使退色

表 6-7　还原性物质试验

试　　验	可能存在的物质	备　　注
1. 亚甲基蓝试验 1 滴试液与 1 滴 0.1%亚甲基蓝的 1mol·L^{-1}盐酸溶液混合，稍等片刻，亚甲基蓝的颜色消失	Sn^{2+}，VO_2^{2-}，Fe^{2+}，U^{4+}等强还原剂	
2. $KMnO_4$ 试验 （1）酸性液取一小试管，放 5 滴试液，用 6mol·$L^{-1}H_2SO_4$ 酸化，加水稀释至 0.5ml 左右，再加 2 滴 3mol·L^{-1} H_2SO_4，然后加 0.002mol·$L^{-1}KMnO_4$溶液（1～2）滴，紫红色退去	SO_3^{2-}，$S_2O_3^{2-}$，S^{2-}，AsO_3^{3-}，NO_2^-，CN^-，$[Fe(CN)_6]^{-4}$，SCN^-，I^-，Br^-，$C_2O_4^{2-}$（加热），$C_4H_4O_6^{2-}$（加热），Cl^-（高浓度，加热），Fe^{2+}，Sn^{2+}，Ti^{3+}	
（2）碱性液如上法，但以 6mol·L^{-1}NaOH 溶液代替 3mol·$L^{-1}H_2SO_4$，使溶液碱化，紫红色退去，产生棕黑色沉淀	SO_3^{2-}，$S_2O_3^{2-}$，S^{2-}，AsO_3^{3-}，I^-，$[Fe(CN)_6]^{4-}$	
3. $FeCl_3$-$K_3[Fe(CN)_6]$试验 于一离心管中，放 5 滴水，5 滴 3mol·L^{-1} HCl，1 滴 0.5mol·$L^{-1}FeCl_3$ 和 1 滴新配的 0.3mol·$L^{-1}K_3[Fe(CN)_6]$此时不显绿蓝色，再加 4 滴试液，摇匀，放置 3min 产生蓝色沉淀或蓝绿色溶液	SO_3^{2-}，S^{2-}，$[Fe(CN)_6]^{4-}$，I^-，NH_2OH，$K(SbO)C_4H_6O_6$，$SnCl_2$，NaN_3，H_2O_2，$HgCl_2$，ZnS，CdS，S，$Na_2S_2O_3$	
4. 碘-淀粉试验 取 1 滴试液，加 1 滴碘溶液，微量固体 $NaHCO_3$和 1 滴淀粉溶液，混合后，如不显蓝色，再逐滴加碘液，再加 1 滴淀粉液至明显的蓝色止，观察蓝色退去显著与否	如退色显著，可能有 SO_3^{2-}，$S_2O_3^{2-}$，S^{2-}，AsO_3^{3-}，$[Fe(CN)_6]^{4-}$，CN^-，(SCN^-)	碘液：1.3gI_2 和 4gKI 溶于 100ml 水中
5. MnO_2 试验 在 MnO_2 纸上加 1 滴微乙酸性试液，在热空气中干燥后，在滴试液处出现浅色区或白色斑点	可溶性还原性物质	MnO_2 纸的制备：将滤纸条浸于弱碱性的高锰酸钾溶液中，洗净，干燥后备用，试纸的颜色从深棕色到仅仅可见的黄色，其颜色的不同决定于所用高锰酸钾溶液的浓度和高锰酸钾对滤纸作用时间的长短
6. $AgNO_3$-氨水试验 在一小试管中，加入 1 滴强碱性试液和 1 滴 5% 硝酸银溶液，产生氧化银沉淀，在水浴中温热（1～2）min 后，逐滴加入浓氨水，剩余的氧化银溶解，而由于还原而生成的灰色或黑色银粉则不溶（硫化物与硫代硫酸盐亦有此反应）	NH_2OH，N_2H_4，Na_3AsO_3，$K_3[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$，$PbO_2^{2-}$，$Tl^+$，$NaH_2PO_2$，$Na_2SnO_2$，$SbCl_3$，$Cr(OH)_3$（除生成金属银外，同时产生 CrO_4^{2-}）	

第三节　元素和离子的化学鉴定法

金属离子和阴离子的化学检定方法，分别列于表 6-8 和表 6-9 中，均按元素的英文字母次序排列。在表 6-8 中，稀土元素排在最后，NH_4^+ 和硒也列在表 6-9 中。

表的第三栏“反应器”中有“板”、“纸”、“管”、“离”、“埚”等字表出，分别代表“点滴板”、“滤纸”、“试管”、“离心管”和“坩埚”，此栏仅供参考，工作时可视实际情况而定。“灵敏度”一栏中所注比例，代表最低浓度，其余均为检出限量[4]，数字后未注明单位的，其单位均为 μg。“干扰”栏中括弧内所注明的是除去干扰的方法。

表 6-8　金属离子的化学鉴定法[3~5]

被检离子	试　　剂	反应器	主要步骤	现　象	灵敏度/μg	干　扰
Ag^+	对二甲氨基亚苄基罗丹宁①	纸	1 滴试剂(0.03%丙酮溶液)，干燥+1 滴微酸性试液	红色斑	0.06	Hg_2^{2+}、Hg^{2+}、Au^{3+}、Pd^{2+}、Pt^{4+}、SCN^-、$[Fe(CN)_6]^{3-}$、I^-、Br^-、Cl^-、硫脲(消除干扰：先用 CN^- 将金属离子络合，然后用稀 HNO_3 酸化)
	1,10-二氮杂菲+溴邻苯三酚红	板或管	1 滴 0.1mol・L^{-1} EDTA + 1 滴 0.001 mol・L^{-1} 1,10-二氮杂菲+1 滴 20%NH_4Ac+1 滴 0.1mol・L^{-1}溴邻苯三酚红	蓝色	0.05 1∶1×10⁶	Fe^{2+}(1,10-二氮杂菲)，UO_2^{2+} 和 Th^{4+}(F^-)，Nb^{5+}(H_2O_2)，其他金属离子(EDTA)
	K_2CrO_4	板	1 滴 2mol・L^{-1}HAc+1 滴 1%试剂(在 1 mol・L^{-1} HAc 中)+1 滴试液	砖红沉淀	20mg・L^{-1}	大量二价重金属离子[$(NH_4)_2CO_3$]
	Cl^-	管或板(黑色)	1 滴试液(HNO_3 性)+1 滴 1%试剂	白色沉淀(溶于氨水 $Na_2S_2O_3$ 或 KCN)		Hg_2^{2+}，Tl^+ 及大量 Pb^{2+}
	$Mn(NO_3)_2+OH^-$	纸	1 滴 0.1mol・L^{-1}HCl + 1 滴试液 + 1 滴 0.1mol・L^{-1} HCl⑧+1 滴 0.05 mol・L^{-1} $Mn(NO_3)_2$ + 1 滴 0.1mol・L^{-1}NaOH	黑斑	2 1∶2.5×10⁴	Hg_2^{2+}、Hg^{2+} 贵金属盐、Sn^{2+}(将 Ag^+ 预先成 AgCl 后分出)
Al^{3+}	铝试剂(金黄色素三羧酸铵)①	纸	1 滴试液+1 滴试剂(0.1%)，30s 后，用水漂洗(本法最适用于 pH 为 6.3)	红色斑	0.5	Be^{2+}、Cu^{2+}、Ga^{3+}、Fe^{2+}、Fe^{3+}、Ni^{2+}、Th^{4+}、Zr^{4+}、MoO_4^{2-}、$UO_2^{2+}$$UO_4^{2-}$，$F^-$
	茜素	纸	茜素纸上放 1 滴试液，在氨气上熏至斑点转变成紫色 茜素纸：将定量滤纸浸过茜素的乙醇饱和溶液后，干燥	红色斑(大量 Al^{3+}，立刻变红；小量 Al^{3+}，烘干后变红)	0.15 1∶3.33×10⁵	
		板	1 滴 1mol・L^{-1}NaOH 的试液(AlO_2^-)+1 滴试剂(1%)，加 1mol・L^{-1}HAc 使紫色退去后，再过量 1 滴(用 1mol・L^{-1}NaOH 做空白试验)	红色沉淀或红色液	0.65	

续表

被检离子	试　　剂	反应器	主 要 步 骤	现　象	灵敏度/μg	干　扰
Al^{3+}	桑色素(3,5,7,2′,4′-五羟基黄酮)①	纸	用试剂的饱和溶液(甲醇中)浸透滤纸条，干燥后，加1滴试液(中性或微酸性)，再干燥，然后加1滴2mol·L^{-1}HCl	绿色荧光(紫外光下)	0.01	Zr^{4+}、Th^{4+}、Sb^{3+}及F^-检验时不加HCl
		板(黑)	1滴试液，用2mol·L^{-1}HAc酸化后，加1滴试剂饱和溶液(甲醇中)	绿色荧光(紫外光下)	0.2 1∶2.5×10^5	Be^{2+}、In^{5+}、Ga^{3+}、Th^{4+}、Se^{3+}
	埃铬菁R	板	1滴酸性试液+1滴HAc-NaAc缓冲液(pH=5)+1滴1%试剂(pH=4～6)+1滴$NaHSO_3$	紫色(稳定1min)	0.03	Fe^{3+}(抗坏血酸)，Ti^{4+}、Th^{4+}、Zr^{4+}(三者沉淀分离)，Cu^{2+}(巯基乙酸)
	铬蓝(2,2′-二羟基-4-磺酸基萘-偶氮-萘)	管	1滴试液+1滴0.01%试剂+1滴HAc-NaAc缓冲液(56g乙酸钠+24ml冰乙酸，稀释至100ml)+3滴乙醇，温热	橙色荧光(紫外光下)	0.03mg·L^{-1}	Ga^{3+}、Fe^{3+}、MoO_4^{2-}、Ti^{4+} VO_3^-、V^{4+}、Fe^{2+}(前五种离子在1.5 mol·L^{-1} HCl中用铜铁试剂和乙酸乙酯萃取分离；后两种离子须预先分别氧化成VO_3^-和Fe^{3+})；Cu^{2+}和Co^{2+}(CN^-)；Ti^{4+}和Ce^{4+}(用Na_2SO_3还原，并煮沸以去剩余SO_2)，Ni^{2+}、Cr^{3+}、Au^{3+}、Pt^{4+}、Tl^{3+}、$C_2O_4^{2-}$、F^-
Au^{3+}	对二甲氨基亚苄基罗丹宁①	纸	取一滤纸片浸以试剂的饱和乙醇溶液，干燥后，在其中滴1滴中性或微酸性试液	紫色斑	0.1 1∶5×10^5	Ag^+(Cl^-)、Hg^{2+}(Cl^-)、Pd^{2+}、(加丁二酮肟和酸，过滤，用滤液试Au^{3+})
	1-萘胺①	管,板	管：1滴试液(pH=2～6)，加固体KCl至饱和，用1ml正丁醇萃取			
	1-萘胺①	管,板	板：2滴萃取液+1滴1%试剂的正丁醇溶液	(2～3)min内出现紫色	2.5	I^-、CN^-、NO_2^-、硫脲
	$SnCl_2$+KSCN	纸	1滴试液+1滴$SnCl_2$(浓HCl中)+1滴2mol·L^{-1}KSCN	紫色斑	3mg·L^{-1}	Hg^{2+}、Hg_2^{2+}、Ag^+、MoO_4^{2-}、WO_4^{2-}
Ba^{2+}	玫瑰红酸钠①	纸	1滴试液(中性或极微酸性)+1滴0.2%试剂，然后用氨气熏(可用5%试剂)	红棕色斑(如用HCl气熏，变为红色斑，而由Sr^{2+}造成的色斑消失)	0.25 1∶2×10^5	Sr^{2+}(HCl气熏)、Au^{3+}、Pb^{2+}、Fe^{3-}、Fe^{2+}、S^{2-}、EDTA
	偶氮磺Ⅲ	板	1滴试液+1滴试剂稀溶液	蓝绿色	0.1 1∶5×10^5	Sr^{2+}(1+1 HCl 2滴)
	H_2SO_4+$KMnO_4$	离	1滴试液+3滴冷饱和$KMnO_4$+(2～3)滴2.5mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$，立即加饱和$SO_2$水溶液(或10%$NH_2OH$·HCl)使退色，离心	紫色沉淀(白色背景)	2.5	Pb^{2+}

续表

被检离子	试　剂	反应器	主要步骤	现　象	灵敏度/μg	干　扰
Ba^{2+}	K_2CrO_4	板	1 滴试液 + 1 滴 2 mol · L^{-1} HAc + 1 滴 1% K_2CrO_4	黄色沉淀		Pb^{2+}
Be^{2+}	桑色素[①]	纸	1 滴试液(弱酸性) + 1 滴 EDTA(在 1+5 氨水中的饱和溶液) + 1 滴试剂(饱和乙醇溶液) + 1 滴 EDTA	黄绿色荧光(紫外光下)	0.5	Zr^{4+}
		板或纸	1 滴试液(中性或微酸性) + 3 滴冷饱和 EDTA(在 1+10 氨水中) + 1 滴 0.02% 试剂的丙酮溶液,混合,用微量吸管过滤于滤纸,沉淀用 2 滴 EDTA 洗,再用水洗,最后用丙酮洗	绿-黄色荧光(紫外光下)	0.07	Zr^{4+}
	醌茜素	板	1 滴试液 + 1 滴新配的试剂碱性溶液(Be^{2+} 量极小时用乙醇溶液) + 1 滴稀氨水或稀 NaOH。同时做空白试验。 试剂:0.05g 试剂溶于 100ml 0.1mol · L^{-1} NaOH 中,(新配,或试剂的饱和乙醇溶液)	蓝色液或沉淀	0.14 1 : 3.53×10^5	Cu^{2+} 和 Ni^{2+}(KCN); Fe^{3+}(酒石酸盐;如同时有 Al^{3+} 存在须用 1 mol · L^{-1}NaOH 处理); Mg^{2+}、Nd^{3+}、Pr^{3+}、Ce^{3+}、La^{3+}、Zr^{4+}、Th^{4+} 及大量 NH^{4+}
	对硝基苯偶氮-5-甲基-1,3-二酚	纸	1 滴试剂于纸上,用毛细滴管滴试液于黄色区,再加 1 滴试剂 试剂:0.025% 在 1 mol · L^{-1}NaOH 中的溶液	橙红色斑	0.2 (0.04ml 中) 1 : 2×10^5	Co^{2+}、Cu^{2+}、Cd^{2+}、Ni^{2+}、Zn^{2+}(上五种离子均用 KCN 掩蔽), Mg^{2+}
	铍试剂 Ⅱ(1′,8,8′-三羟基-1,2′-偶氮萘四磺酸钠)	板	1 滴试液 + 1 滴饱和 EDTA + 1 滴 1%NaOH + 1 滴 0.02% 试剂	蓝色	0.2	
	酸性铬蓝 K[3-(2-羟基-5-磺酸苯偶氮)-变色酸]	纸	1 滴试液 + 1 滴 2% NH_4Cl(含 2%NH_3) + 1 滴 0.1mol · L^{-1}EDTA + 1 滴 0.25% 试剂,干燥	蓝色斑	0.05	
Bi^{3+}	柠檬酸马钱子碱[①]	板	1 滴试液 + 1 滴 10% $NaBO_2$ + 1 滴饱和 $NaHSO_3$ + 1 滴试剂 + 1 滴 20%KI 试剂:100g 柠檬酸和 12g 马钱子碱加热溶于 100ml 水中	砖红色沉淀(1~2min 后)	0.5	Ag^+、Au^{3+}、Cd^{2+}、Cu^{2+}、Hg_2^{2+}、Hg^{2+}、Sn^{2+}、Tl^+、TeO_3^{2-}、TeO_4^{2-}
	硫脲[①]	板	1 滴试液 + 1 滴 10% 试剂 + 1 滴 1mol · L^{-1} HNO_3	黄色	2.5	Hg^{2+}、Sb^{3+}、SeO_3^{2-}、SeO_4^{2-}、VO_3^-、EDTA、苯胺,吡啶
	$SnCl_2$+NaOH +$PbCl_2$	板	1 滴试液(HCl 性) + 1 滴饱和 $PbCl_2$ + 2 滴 $NaHSnO_2$;同时做空白试验	黑至棕色沉淀	0.01 1 : 5×10^6	Ag^+、Au^{3+}、Cu^{2+}(KCN)、Hg^{2+}(灼烧), Pt^{4+}、Te^{4+}

续表

被检离子	试剂	反应器	主要步骤	现象	灵敏度/μg	干扰
Bi^{3+}	同上	同上	$NaHSnO_2$ 的配制：临用时将等体积 25% NaOH 和 $SnCl_2$ 溶液 15g 溶于 100ml(1+20)HCl 中，混合	同上	同上	同上
	$Pb(NO_3)_2$+NH_4SCN	板	1 滴试液+1 滴 60% NH_4SCN + 1 滴 0.1 $mol \cdot L^{-1}Pb(NO_3)_2$	棕或橙色沉淀	0.05 1∶5×10^5	Cu^{2+}、Co^{2+}、Hg^{2+}、Ni^{2+}、Br^-、Cl^-、I^-、S^{2-}、$S_2O_3^{2-}$、SO_4^{2-}、$[Fe(CN)_6]^{3-}$
	辛可宁-KI	纸	取一张以辛可宁-KI 试剂浸过并干燥的滤纸条，以毛细吸管将试液以管端抵于滤纸上展开 辛可宁-KI 试剂：将 1g 辛可宁在温热下溶于含有少许 HNO_3 的水中，冷却后，加 2gKI	橙红斑	0.14 1∶3.5×10^5 12（Pb^{2+} 或 Cu^{2+} 存在时）15（Hg^{2+} 存在时）	有 Pb^{2+} 时，外环为黄色，有 Cu^{2+} 时再外环为棕色，有 Hg^{2+} 时中间有白色环，仔细观察，可区别，无干扰
Ca^{2+}	乙二醛双(2-羟基缩苯胺)①(GBHA)	管	1 滴试液(中性或微酸性)+4 滴试剂(乙醇饱和溶液)+1 滴 NaCN-NaOH（10gNaCN 和 10gNaOH 溶于 100ml 水中），用(3～4)滴 $CHCl_3$ 萃取	$CHCl_3$ 层红色	0.25	Ba^{2+} 和 Sr^{2+}、（Na_2CO_3）；Rh^{3+}、$P_6O_{18}^{6-}$、Sn^{2+}
	$(NH_4)_2C_2O_4$	离	2 滴试液，用 6mol·L^{-1}氨水碱化后，加(4～5)滴 0.25mol·L^{-1} $(NH_4)_2C_2O_4$	白色沉淀(溶于无机酸，不溶于 HAc)		Ba^{2+}、Sr^{2+} 等(加 HAc 后，BaC_2O_4 全溶，SrC_2O_4 部分溶)，Co^{2+}、Pt^{4+} 以及可能 Fe^{3+}、Fe^{2+} 等
	玫瑰红酸钠+NaOH	埚	1 滴试液，蒸干，加 0.5g $(NH_4)_2SO_4$(固体)，热至无白烟，冷却后，加 1 滴 0.2%试剂和 1 滴 0.5mol·L^{-1}NaOH	白色沉淀转为紫色	5(Ca^{2+})	Sr^{2+}
Cd^{2+}	α，α′-联吡啶+$FeSO_4 \cdot 7H_2O$+KI①	纸	1 滴试液(弱酸性，中性或氨性)+1 滴试剂 试剂：0.25gα，α′-联吡啶和 0.146g$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 溶于 50ml 水，加 10gKI，剧摇 30min，过滤后使用	红斑或环	0.05 1∶1×10^6	Ag^+、Hg_2^{2-}、Pb^{2+}、Tl^+(均用稀 HCl 使之沉淀，然后使滤液呈氨性)；Au^{3+}、Ce^{4+}、Cu^{2+} 和 Sb^{3+}(加试剂前加 10% $Na_2S_2O_3$)；Hg^{2+}、Bi^{3+}
	乙二醛双(2-羟基缩苯胺)①	板	1 滴试液+2 滴掩蔽剂+2 滴 50%KI，将此混合液与约 20 颗阴离子交换树脂(50 目～100 目，Cl^-型)，搅拌，用水洗 3 次，再加 2 滴 1%试剂的乙醇溶液和 1 滴吡啶 掩蔽剂：将等体积的 20%$Na_2S_2O_3$ 和 20%酒石酸钠溶液混合，并以 NaF 饱和	树脂粒上现蓝色	0.05 1∶1×10^5	此法对 Cd^{2+} 为特效；但在不同反应条件下，下列离子与试剂生成有色产物：Ca^{2+}、Sr^{2+}、Ba^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Cu^{2+}、UO_2^{2+}

续表

被检离子	试　剂	反应器	主要步骤	现　象	灵敏度/μg	干　扰
Cd^{2+}	二对硝基二苯卡巴肼(二对硝基二苯氨基脲)	板	1滴试液+1滴10% NaOH+1滴10%KCN混匀后,加1滴0.1%试剂乙醇溶液和2滴40% HCHO,搅拌	蓝绿色沉淀或液	0.8 1∶6.2×10⁴	Co^{2+}、Pt^{4+}及可能Fe^{3+}和Te^{4+}
	镉试剂(对硝基二偶氮氨基偶氮苯)	纸	1滴试剂+1滴试液(先用HAc酸化)+1滴$2mol\cdot L^{-1}KOH$ 试剂:溶解0.02g试剂于100ml95%乙醇中,加$2mol\cdot L^{-1}KOH$1ml	红色环(其外圈为紫蓝色环)	0.025	Co^{2+}、Cu^{2+}、Cr^{3+}、Fe^{3+}、Ni^{2+}、Mg^{2+}(均可用酒石酸盐掩蔽)、Ag^+(I^-)、Hg^{2+}(S^{2-})、NH_4^+
Ce^{3+}	$H_2O_2+NH_3$	坩埚	1滴试液+1滴3% H_2O_2+1滴稀氨水,温和加热	黄色液或黄色沉淀	0.4	Fe^{3+}(酒石酸)
	$AgNO_3+NH_3$	皿	1滴试液(中性)+1滴试剂,温热。 试剂:$0.4mol\cdot L^{-1}$ $AgNO_3$与足量的稀氨水混和至初生的沉淀刚复溶	黑色或棕色沉淀	1 1∶5×10⁴	Mn^{2+}、Fe^{2+}、Co^{2+}
	磷钼酸	板	1滴试液+1滴饱和磷钼酸+1滴40%NaOH	蓝色液或蓝色沉淀	0.52 1∶6.1×10⁴	
	亚铁-1,10-二氮杂菲	管	1滴试液+1滴25% $AgNO_3$+数颗$(NH_4)_2S_2O_8$结晶,煮沸,冷却后,加1滴试剂 试剂:0.7g$FeSO_4\cdot 7H_2O$和1.5g1,10-二氮杂菲溶于100ml水中,此试剂溶液的浓度为$0.025mol\cdot L^{-1}$临用时须稀释至$1\times10^{-4}mol\cdot L^{-1}$	红色变无色	$15mg\cdot L^{-1}$	MnO_4^-、VO_3^-等强氧化剂
	N-苯氨基苯甲酸	管	如上法将Ce^{3+}氧化成Ce^{4+}并除去过量的$(NH_4)_2S_2O_8$,然后加1滴试剂(每升溶液含10mg试剂)	紫红色	$5mg\cdot L^{-1}$	MnO_4^-、VO_3^-、CrO_4^{2-}、Au^{3+}、浓HNO_3等强氧化剂及铂族元素离子
Co^{2+}	亚硝基R盐	板	1颗无色阴离子交换树脂+1滴0.05%亚硝基R盐+1滴$0.3mol\cdot L^{-1}$ HAc+1滴试液,5min后,再加一滴$2mol\cdot L^{-1}HNO_3$,在水浴上加热3min,冷却	树脂变红	0.003 1∶1.4×10⁷	Ni^{2+}和Cu^{2+}(HNO_3)
	1-亚硝基-2-萘酚	纸	1滴试液(中性或微酸性)+1滴试剂(1g试剂溶于50ml冰乙酸中,用水稀释至1L)	棕色斑	0.05 1∶1×10⁶	Cu^{2+}($KI+Na_2SO_3$)、Fe^{3+}(PO_4^{3-})、Pd^{2+}、UO_2^{2+}(PO_4^{3-})
	红氨酸(二硫代草酰胺)[①]	纸	将1滴试液滴于滤纸上,在氨气中熏,然后加1滴1%试剂水溶液(或饱和乙醇溶液)	棕色斑或环	0.03 1∶1.66×10⁶	Ni^{2+}、Cu^{2+}、Au^{3+}、Ag^+、Bi^{3+}、Pb^{2+}、Pd^{2+}、EDTA

续表

被检离子	试　　剂	反应器	主要步骤	现　象	灵敏度/μg	干　扰
Co^{2+}	NH_4SCN①	板	1滴试液+1滴 0.5mol·$L^{-1}Na_2S_2O_3$+1滴1mol·$L^{-1}NH_4SCN$+(5～10)滴丙酮	蓝色	0.5	VO^{2+}、$[Fe(CN)_6]^{3-}$、$C_2O_4^{2-}$、CN^-、EDTA
	$(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$	板	1滴试液+2滴试剂，用玻棒擦反应器壁，试剂：30g 氯化汞和 33gNH_4SCN 溶于100ml 水中	白色沉淀(Zn^{2+})深蓝色沉淀(Co^{2+})紫红色至黑色沉淀(Zn^{2+}+Cu^{2+})天蓝色沉淀(Zn^{2+}+Co^{2+})	60mg·L^{-1}(Zn^{2+}) 300mg·L^{-1}(Co^{2+})	
Cr^{3+}	二苯氨基脲①	板	1滴试液+1滴 $K_2S_2O_8$ 饱和溶液+1滴 2%$AgNO_3$，放置(2～3)min 后，+1滴1%试剂乙醇溶液(如被检的是 CrO_4^{2-} 或 $Cr_2O_7^{2-}$ 可略去氧化步骤)	紫至红色	0.8 1∶6.25×10⁴	Au^{3+}、Hg^{2+}(Cl^-)，Mn^{2+}(NaN_3)，MnO_4^-($H_2C_2O_4$)，VO_3^-
Cr(Ⅵ)(CrO_4^{2-} 或 $Cr_2O_7^{2-}$)	变色酸(1,8-二羟基萘-3,6-二磺酸)①	板	1滴试液+1滴试剂(饱和)+1滴浓 H_3PO_4(用于检 Cr^{3+} 时，预先在碱性溶液中用 Na_2O_2 氧化，以 KNO_2 并加热以破坏剩余的 Na_2O_2，酸化后再检验)	棕红色	2.5	Sb^{3+}、Sn^{2+}、Sn^{4+} 含量占优势时，灵敏度降低
	$BaCl_2$	板	1滴试液+1滴 0.5mol·$L^{-1}BaCl_2$	黄色沉淀(溶于 HNO_3，不溶于 HAc)		SO_4^{2-}
	邻联二茴香胺	板	1滴试液+1滴10%试剂(乙酸溶液)	深蓝色	0.5	Au^{3+}、Cu^{2+}、$[Fe(CN)_6]^{3-}$、NO_2^-
Cs^+	$KBiI_4$	纸	1滴试液+1滴试剂(同时做空白试验) 试剂：1gBi_2O_3 在煮沸下溶于 5gKI 的饱和水溶液中，小量分次加入 25ml 冰乙酸	橙色或黄色斑	0.7 1∶1400	Tl^+ 及与 I^- 能生成沉淀的离子
		板	用1颗阳离子交换树脂(H^+-型，50目)和数颗阴离子交换树脂(OH^- 型)处理1滴试液，然后加1滴试剂	树脂表面有红色晶体	1 1∶5×10⁴	
Cu^{2+}	红氨酸①	纸	1滴20%丙二酸+1滴试液+1滴试剂(甲醇饱和液)	黑至暗绿色斑	0.025	Au^{3+} 和 Ag^+(二者加5%NaCl 消除)、EDTA
	2,2′-联喹啉①	板	1滴试液(pH>3)+(3～4)粒盐酸羟胺结晶+1滴试剂(乙醇饱和液)(如有有色离子存在，可用异戊醇萃取)	粉红至紫色	0.05 1∶10⁶	IO_3^-、EDTA、Ag^+、Hg_2^{2+}、Pb^{2+}、Tl^+、Fe^{3+}($H_2C_2O_4$)

续表

被检离子	试　　剂	反应器	主 要 步 骤	现　象	灵敏度/μg	干　扰
Cu^{2+}	安息香酮肟	纸	1滴试液(弱酸性)+1滴5%试剂乙醇溶液,在氨气上熏	红色斑	0.1 1∶5×10⁵	能被氨水沉淀的离子(酒石酸钾钠)
	水杨醛肟	管	1滴试液(预先中和后,再用乙酸微酸化)+1滴试剂 试剂:1g水杨醛肟溶于5ml乙醇中,将此溶液逐滴加到95ml30℃的水中,摇荡使油状悬浮物几乎消失后,过滤	带黄绿色的白色沉淀或浑浊	0.5 1∶10⁵	Pd^{2+}、Au^{3+}
	$(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$	板	1滴试液+1滴0.1% $ZnCl_2$+2滴试剂 试剂:见"Co^{2+}"	淡紫至深紫色沉淀	6mg·L⁻¹	Fe^{3+}(NaF)、Fe^{2+}(氧化后,用NaF掩蔽),大量V^{4+}(事先氧化)
Fe^{2+}	α,α′-联吡啶[①]	板或纸	1滴试液(微酸性)+1滴试剂(2%乙醇溶液)(检Fe^{3+}时须先用Sn^{2+}、$NH_2OH\cdot HCl$或巯基乙酸还原成Fe^{2+})	红或粉红色(环)	0.25	
	丁二肟	板	1滴试液+1颗酒石酸结晶+1滴1%试剂的乙醇溶液+少许氨水	红色	0.4 1∶1.25×10⁵	Fe^{3+}(柠檬酸或酒石酸),Ni^{2+}(KCN)、Co^{2+}及大量Cu^{2+}
Fe^{3+}	$K_4Fe(CN)_6$[①]	纸或板	1滴试液(微酸性)+1滴1%$K_4Fe(CN)_6$	蓝色斑(或液或沉淀)	0.5	Cu^{2+}、UO_2^{2+}等与试剂生成有色亚铁氰化物的阳离子以及F^-、$C_2O_4^{2-}$、$P_2O_7^{2-}$、PO_4^{3-}
	KSCN	板	1滴试液(微酸性)+1滴1%KSCN	红色	0.25 1∶2×10⁵	Hg^{2+}、AsO_4^{3-}、PO_4^{3-}、$C_2O_4^{2-}$、$C_4H_4O_6^{2-}$、NO_2^-、F^-
	8-羟基-7-碘-喹啉-5-磺酸(Ferron,试铁灵)	板	1滴试液(pH3.5)+1滴0.1%试剂	绿色	0.5 1∶10⁵	大量有色离子或强氧化剂
		板	数颗1(Cl-型)树脂+1滴氯乙酸缓冲液(pH2.8)+1滴0.05%试剂,5min后+1滴试液	树脂表面呈暗绿色(10～20min后)	0.004 1∶1.25×10⁷	Cu^{2+}、Co^{2+}、CrO_4^{2-}、VO_3^-
	钛铁试剂(1,2-二羟基苯-3,5-二磺酸钠)	板	1滴试液+1滴0.0113%试剂+1滴缓冲液(pH9.8) 缓冲液:1g$NaHCO_3$和0.5gNa_2CO_3溶于100ml水中	红至粉红色	0.05 1∶10⁶	Cu^{2+}、Ti^{4+}、MoO_4^{2-}
Fe^{2+}和Fe^{3+}	巯基乙酸[①]	板	1滴试液+1滴浓氨水+1滴试剂(1+4)	紫红色	0.01	Co^{2+}(EDTA)、Rh^{3+}、CN^-、SeO_3^{2-}
Ga^{3+}	罗丹明B[①]	管	1滴试液(约6mol·L⁻¹HCl)+3滴试剂(0.2%的6mol·L⁻¹盐酸溶液)+(3～5)滴苯,摇荡	苯层红色或粉红色,紫外光下有橙红色荧光	0.5 1∶10⁵	Au^{3+}、Sb^{3+}、Sb^{5+}、Tl^{3+}(前四者均用铜丝除干扰),Hg^{2-}、Fe^{3+}、BrO_3^-、IO_3^-、CrO_4^{2-}、SCN^-、TeO_3^{2-}、MnO_4^-阻止发生荧光

续表

被检离子	试剂	反应器	主要步骤	现象	灵敏度/μg	干扰
Ga^{3+}	涝铬蓝黑R(Pontachrome Blue Black R)① 参见"Al^{3+}"的"铬蓝"法)	管	5滴缓冲液+1滴0.05%试剂+1滴试液温热后,用5滴戊醇剧烈摇荡 缓冲液:30ml饱和乙酸钠溶液和4ml冰乙酸混和而成	橙色荧光(紫外光下)	0.5	Al^{3+}、Au^{3+}、Bi^{3+}、Cu^{2+}、Fe^{2+}、Fe^{3+}、Co^{2+}、VO^{2+}、VO_3^-、草酸盐、EDTA
	水杨酸邻氨基苯酚+$NaBF_4$	管	1滴试液(HCl)+1滴HAc-NaAc缓冲液(pH 5.5)+1滴试剂(0.05%乙醇溶液)+1滴$NaBF_4$	黄色荧光(紫外光下)	0.8 1∶6×10⁴	
Ge^{4+} (GeO_3^{2-})	苯芴酮①(苯基荧光酮)	纸	1滴试剂,待蒸干后+1滴(3～6)mol·L^{-1} HCl+1滴试液+(1～2)滴2mol·$L^{-1}HNO_3$ 试剂:0.05%试剂的95%乙醇溶液,用1滴6mol·L^{-1}HCl酸化	粉红色斑	0.2	Bi^{3+}、Ce^{4+}、BrO_3^-、CrO_4^{2-}、F^-、MoO_4^{2-}
	甘露醇	板	1滴试液(微酸性)+1滴酚酞+0.01mol·L^{-1} NaOH至红色+少许固体甘露醇	红色部分或完全退去	2.5 1∶2×10⁴	
Hf^{4+}	偶氮胂1(新钍试剂)	板	1滴试液($HClO_4$或浓HCl)+1滴0.1%试剂(同时做空白试验)	红紫色	3	Zr^{4+}、F^-、SO_4^{2-}、PO_4^{3-}、柠檬酸盐、酒石酸盐等
Hg_2^{2+}, Hg^{2+}	对称二苯氨基脲(或其氧化产物二苯缩氨脲)①	板	1滴试液(pH=1～2的HNO_3溶液)+1滴试剂(1%乙醇溶液)	紫-蓝色沉淀	0.5	卤素离子、CN^-、硫脲、EDTA;CrO_4^{2-}生成红色至橙色,VO_3^-产生红色,Au^{3+}稍带绿色
	双硫腙①	管,板	管:1滴试液+10滴3mol·$L^{-1}CCl_3COOH$+3滴10%$H_2C_2O_4$+1ml乙酸正丁酯萃取 板:(3～4)滴萃取液+(2～3)滴试剂(0.002% $CHCl_3$溶液)	黄色液	2.5	I^-、CN^-、$[Fe(CN)_6]^{3-}$、SCN^-、$S_2O_3^{2-}$、丁二酸盐、硫脲
	乙二醛双(2-巯基缩苯胺)(GBMA)	纸	1滴试剂(0.1% $CHCl_3$溶液)+1滴试液,在80℃烘干2min	暗红色至淡粉红色环	0.5	
	铜片	板	在一片磨光的铜片上放1滴强酸性试液,(1～2)s后,在流水中摩擦	铜片上有光亮白色痕或黑色沉淀	100mg·L^{-1}	Ag^+、Au^{3+}铂族离子;As^{3+}、Sb^{3+}、Bi^{3+}缓慢析出黑色沉淀
Hg^{2+}	CuI	板或纸	1滴KI-Na_2SO_3(0.5g KI和20gNa_2SO_3·7H_2O于100ml水中)+1滴$CuSO_4$(5g$CuSO_4$·5H_2O于100ml 1mol·L^{-1}HCl中)+1小滴试液(1mol·L^{-1} HCl或HNO_3)	红至橙色	0.003 (0.03ml中)	Ag^+和Hg_2^{2+}(HCl);Au^{3+}和Pt^{4+}($NaHSO_3$);Pd^{2+}(丁二酮肟);MoO_4^{2-}和WO_4^{2-}(NaF);Fe^{3+}、Nb^{5+}和Ce^{4+}(H_3PO_4或NaF)

续表

被检离子	试　剂	反应器	主要步骤	现　象	灵敏度/μg	干　扰
Hg^{2+}	$SnCl_2$+苯胺	纸	1滴试液+1滴5% $SnCl_2$(10mol·L^{-1} HCl中,新配)+1滴纯苯胺	黑色至棕色斑	1 1∶5×10^4	大量Ag^+、Au^{3+}、MoO_4^{2-}
	对二甲氨基亚苄基罗丹宁	板	无Cl^-和大量游离酸存在时: 1滴试液(HNO_3或H_2SO_4性,酸度不大于0.1mol·L^{-1})+1滴试剂(饱和乙醇溶液)	紫色沉淀或红色液	0.33 1∶1.5×10^5	Ag^+(HCl)
			有Cl^-和游离酸存在时: 1滴试液(酸性)+1滴试剂+数滴乙酸钠饱和溶液同时以稀HCl或稀HNO_3做空白试验	粉红色	0.33 1∶1.5×10^5	
			有Cu^{2+}存在时: 1滴酸性试液(酸度不大于1mol·L^{-1})+5滴10%Na_3PO_4+1滴试剂(Hg^{2+}量极微时,须做空白试验)	紫到粉红色	1 1∶5×10^4(450倍Cu^{2+}存在时)	
In^{3+}	茜素	纸	滤纸片浸以试剂(饱和乙醇溶液),干燥后,+1滴中性或微酸性(HAc)试液,将滤纸在氨气上熏后,浸于饱和H_3BO_3溶液中	红色或紫色斑	0.05(0.025ml中)	Co^{2+}、Mn^{2+}、Ni^{2+}和Zn^{2+}(均用KCN掩蔽);Cr^{3+}(NaOH);Fe^{3+}($Na_2S_2O_3$+Na_2SO_3+KCN);Al^{3+}、Be^{2+}、Th^{4+}、Zr^{4+}及大部分能被H_2S沉淀的离子
Ir^{4+}($IrCl_6^{2-}$)	对亚硝基二甲基苯胺	离,管	1滴试液与数mg铜粉和2滴5%HCl混合,煮沸,离心液与1滴浓HNO_3混合,蒸发;接着每次加1滴浓HCl蒸发2次,然后加1滴水和1滴试剂(乙醇水溶液)	红色	0.1 1∶5×10^5	Pd^{2+}、Rh^{3+}
	无色孔雀绿	管	(2～3)ml试液+(2～3)滴试剂(在1%2mol·L^{-1} HAc中)+2滴$CHCl_3$,摇	绿色	1∶10^6	Au^{3+}、Fe^{3+}、Pd^{4+}、Ru^{4+}
K^+	$Na_3[Co(NO_2)_6]$	板(黑)	1滴试液(中性或用乙酸酸化)+1滴0.05% $AgNO_3$+(1～2)mg$Na_3Co(NO_2)_6$	黄色沉淀或浑浊	1 (不加$AgNO_3$时4μg)	NH_4^+、Tl^+(蒸干和灼烧试样)、卤化物$AgNO_3$沉淀分离)、Rb^+、Cs^+
	二苦胺钠①	纸	二苦胺钠滤纸上加1滴试液,使干燥后,加1滴0.1mol·$L^{-1}$$HNO_3$ 试纸:将滤纸条浸入试剂(在2ml1.0mol·L^{-1} Na_2CO_3中溶解0.2g试剂)溶液,干燥(如滤纸条用试剂浸湿后立即吸干,然后在温热空气中干燥,则可提高灵敏度)	红色斑或环	5	NH_4^+、Tl^+(消除法同上)、Rb^+、Cs^+

续表

被检离子	试剂	反应器	主要步骤	现象	灵敏度/μg	干扰
Li^+	KIO_4 + $FeCl_3$ + KOH①	管	1滴试液(中性或碱性)+1滴饱和NaCl+2滴试剂,在(45～50)℃加热(15～20)s。同时做空白试验 试剂:将2gKIO_4溶于10ml 2mol·L^{-1} KOH(新配),用水稀释至50ml,并与3ml 10%$FeCl_3$混合,用2mol·L^{-1} KOH稀释至100ml	黄白色浑浊	0.1 1∶5×10^5	NH_4^+(KOH,加热),2价金属离子(8-羟基喹啉+KOH,用其滤液),Ag^+、Ce^{3+}、Ce^{4+}、Cr^{3+}、Fe^{3+}、Tl^+、Sb^{3+}、VO^{2+}、Ru^{3+}、Rh^{3+}、S^{2-}、UO_4^{2-}等
	钍试剂〔1-邻胂基苯偶氮-2-羟基萘-3,6-二磺酸〕	管	(0.1～1)ml试液用碳酸镁悬浮液处理,滤液中加1滴20%KOH,1滴丙酮,和1滴0.2%试剂。同时做空白试验	黄橙色	2 1∶5×10^5	
Mg^{2+}	达旦黄①	板	1滴试液+1滴5mol·L^{-1}KCN+1滴4mol·L^{-1}NaOH,充分搅拌后,+1滴0.1%试剂。同时做空白试验	亮红色沉淀		Mn^{2+},大于10μg的Cu^{2+}
	镁试剂Ⅰ(对硝基苯偶氮间苯二酚)	板	1滴试液(中性或微酸性)+1滴试剂(0.1%的1+1乙醇溶液)+2滴0.1mol·L^{-1}KOH或1滴试液+(1～2)滴碱性试剂(0.001g溶于100ml 2mol·L^{-1}KOH中)	蓝色液或蓝色沉淀	0.5	Al^{3+}、Cr^{3+}、Fe^{3+}和Sn^{4+}(均可用固体$NaNO_2$沉淀);Cd^{2+}、Co^{2+}和Ni^{2+}(CN^-);Mn^{2+}(S^{2-});NH_4^+盐(加热)
	二甲苯胺蓝Ⅰ或二甲苯胺蓝Ⅱ	板	先将阳离子交换树脂(50目～100目)用20倍体积的0.01%试剂的乙醇溶液处理 板:1滴试液+1滴0.5mol·L^{-1}NaOH+1滴饱和葡萄糖溶液+1滴三乙醇胺(50%)使pH=10～12,再加数颗处理过的树脂	树脂上呈红紫色	0.007 1∶1.5×10^5	Fe^{3+}和Au^{3+}(三乙醇胺)
	KOH+I_2	板	1滴试液(中性或酸性)+1细滴1mol·L^{-1} KOH+1细滴0.5mol·$L^{-1}I_2$(在20%KI中)搅匀 (Mg^{2+}量小时须做空白试验)	棕色	0.3 1∶1.65×10^5	大量还原剂和NH_4^+、Al^{3+};能形成有色氢氧化物或高价氧化物的离子;PO_4^{3-}、$C_2O_4^{2-}$
Mn^{2+}	KIO_4+对,对′四甲(基)二氨基二苯甲烷①	板	1滴试液+1滴KIO_4(饱和)+1滴对,对′四甲二氨基二苯甲烷冰乙酸的饱和溶液	蓝色	0.05	Au^{3+}、Ce^{3+}、Ce^{4+}、Fe^{2+}、Fe^{3+}、Hg^{2+}、Cr^{3+}、Ir^{3+}、VO^{2+}、VO_3^-、Rh^{3+}、Ru^{3+}、硫脲
	$(NH_4)_2S_2O_8$ + $AgNO_3$	埚或管	1滴试液+1滴浓H_2SO_4 + 1滴0.1% $AgNO_3$+数mg$(NH_4)_2S_2O_8$,温热	红紫色	0.1 1∶5×10^5	Cr^{3+}、卤化物

续表

被检离子	试剂	反应器	主要步骤	现象	灵敏度/μg	干扰
Mn^{2+}	$NaBiO_3$	板	2滴试液+1滴浓HNO_3或3mol·L^{-1} H_2SO_4+少许$NaBiO_3$粉末，搅和	上层清液红紫色	30mg·L^{-1}	还原剂
	$NaOBr+Cu^{2+}$	管	2ml 1%$CuSO_4$+1滴试液+(8～10)ml 0.1mol·L^{-1}NaOBr(新配)，煮沸	上层液红紫色	2.5 1∶2.5×10^4	Co^{2+}和Ni^{2+}(先加超过Co^{2+}或Ni^{2+}量的Cu^{2+})，CrO_4^{2-}和Cr^{3+}
	氨性硝酸银	纸	1滴试剂+1滴试液(必要时加热；Mn^{2+}量小时，须做空白试验) 试剂：在饱和$AgNO_3$溶液中加氨水至初生的沉淀刚复溶后，再加等体积的氨水	黑斑	0.05 1∶10^6	Al^{3+}、Co^{2+}、Cr^{3+}、Bi^{3+}、Fe^{3+}、Hg^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}、Ni^{2+}无干扰
	甲醛肟	板	1滴试液+1滴试剂，+1滴氨水(1+1)+1滴0.02mol·L^{-1}EDTA+1滴10%盐酸羟胺 试剂：8g盐酸羟胺溶于水，加4ml37%甲醛	橙红色	0.02 1∶2.5×10^6	
MoO_4^{2-}	亚甲蓝+肼①	管	1滴试液(微酸性)+2滴0.001%亚甲蓝+(20～30)mg硫酸肼，将试管放在沸水中(5～10)min。同时做空白试验	蓝色退去	0.1	Sn^{2+}、S^{2-}、$S_2O_3^{2-}$、SeO_3^{2-}、SeO_4^{2-}、WO_4^{2-}(NaF) NO_3^-(浓甲酸，灼烧)
	$KSCN+SnCl_2$①	纸	1滴浓HCl+1滴试液+1滴10%试剂+1滴$SnCl_2$(20%在浓HCl中)	红色环	0.25	Au^{3+}、SeO_3^{2-}、SeO_4^{2-}、$C_2O_4^{2-}$、柠檬酸盐、酒石酸盐、EDTA、NO_2^-、$P_2O_7^{4-}$、PO_4^{3-}、F^-、Fe^{3+}生成的红色斑点加$SnCl_2$后消失
	乙基黄原酸钾	板	1滴试液(近中性或微酸性)+1粒乙基黄原酸钾(固体)+2滴2mol·L^{-1}HCl	红至紫色	0.04 1∶2.5×10^5	AsO_3^{3-}、SeO_3^{2-}以及F^-、$C_2O_4^{2-}$、$C_4H_4O_6^{2-}$等能与钼成稳定络合物的阴离子
	苯肼	板或纸	1滴试液+1滴试剂(苯肼+冰乙酸=1+2)，同时做空白试验	红色液或环	板上0.32 1∶1.5×10^5； 纸上0.13 1∶3.18×10^5	
	苯基荧光酮(苯芴酮，9-苯-2，3，7-三羟基-6-芴酮)	纸	1滴试剂(0.1%的乙醇溶液)干后，在橙色斑上加1滴试液(2mol·L^{-1}HCl)+1滴20%KF+(2～3)滴0.25mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$。同时做空白试验	胭脂红色斑	1.7 1∶3×10^4	

续表

被检离子	试　剂	反应器	主要步骤	现　象	灵敏度/μg	干　扰
Na^+	乙酸铀酰锌	板(黑)	1滴试液(近中性)+8滴试剂,搅拌 试剂:A液:10g乙酸铀酰加热下溶于6g30% HAc中,稀释至50ml B液:30g乙酸锌溶于3g30%HAc中,稀释至50ml 将等体积的A液和B液混合,加痕量NaCl,24h后过滤使用	黄色沉淀	12.5	大量K^+、Li^+也生沉淀
	5-苯甲酰胺蒽醌-2-磺酸	管	1滴试剂(3%的50%乙醇溶液)+1滴试液摇荡1min,放置10min	橙黄色结晶形沉淀	0.5 1∶10^5	NH_4^+及碱金属离子
Nb(Ⅴ) (NbO_3^-)	4-(2-吡啶偶氮)间苯二酚(PAR)	管或板	1滴试液(>0.1μg,酒石酸介质,pH=5.8~6.4)+1滴0.75%EDTA+1滴0.03%试剂+2滴缓冲液(pH5.8,NaAc-HAc),在水浴上温热并放置2min。同时做空白试验(加试剂顺序极重要)	橙至红色(空白为黄色)	0.1 1∶5×10^5	20倍过量的下列离子无干扰:Al^{3+}、As^{3+}、As^{5+}、(AsO_4^{3-})、Ba^{2+}、Be^{2+}、Bi^{3+}、Ca^{2+}、Ce^{3+}、Cr^{3+}、Fe^{2+}、Fe^{3+}、Hg^{2+}、La^{3+}、Mg^{2+}、Pb^{2+} Sn^{4+}、Sr^{2+}、Ta^{5+}、Th^{4+}、Ti^{4+}、WO_4^{2-}、Zn^{2+}、Zr^{4+}、MoO_4^{2-}
	连苯三酚-4-磺酸	管	1滴试液+1滴5%试剂	橙至红色	0.12 1∶4×10^5	Ta^{5+}(柠檬酸,pH3)
	KSCN+Zn	管	KSCN晶体少许+1ml试液+Zn粉+5滴浓HCl,同时做空白试验	黄色	1∶2×10^4	Ta^{5+}、Ti^{4+}、WO_4^{2-}不干扰
NH_4^+	石蕊试纸①	管	1滴试液(或数粒固体试样)+1滴2mol·L^{-1} NaOH,将一小条湿润的红色石蕊试纸悬挂在试管内(小心勿使接触被污染的表面)。塞紧试管,温热[(40~50)℃]数min	试纸变蓝(检定痕量氨时,须与一小条红石蕊试纸对照)	0.3	CN^-(Hg^{2+})
	氯化对硝基苯重氮盐(Riegler溶液)①	板	1滴试液+1滴试剂+数粒CaO 试剂:溶解1g对硝基苯胺于20ml水和2ml稀HCl中,必要时温热。在剧烈搅拌下,用160ml水稀释。将溶液冷却后,加20ml 5%$NaNO_2$。放置时形成的沉淀须过滤除去	CaO表面现红色	0.6	Hg_2^{2+}、Hg^{2+}、Mn^{2+}及大量Cu^{2+}
	奈斯勒试剂(K_2HgI_4+NaOH)	板,纸	1滴试液+(2~3)滴试剂,同时做空白试验(试液先在点滴板上用浓碱液处理,然后取悬浮液在纸上试) 试剂:溶解115gHgI_2和80gKI于水中,稀释至500ml,加500ml 6 mol·L^{-1}NaOH,静置,倾取其清液使用	红棕色或红棕色沉淀或斑	0.3 (0.002ml中)	与碱产生有色氢氧化物沉淀的离子,如Fe^{3+}、Cr^{3+}、Co^{2+}、Ni^{2+}等(采用"石蕊试纸"所用方法,以奈斯勒试剂代石蕊,则可避免干扰)

续表

被检离子	试　　剂	反应器	主要步骤	现　象	灵敏度/μg	干　扰
NH_4^+	苯酚+次氯酸钠	管	1滴试液与试剂Ⅰ和试剂Ⅱ各1滴，在水浴中温热(50℃) 试剂Ⅰ：10%苯酚和0.05g亚硝基铁氰化钠(在5%NaOH中)的溶液 试剂Ⅱ：有效次氯酸钠用5份水稀释	蓝色	0.001 1：5×10^4	
Ni^{2+}	丁二肟[①](二甲基乙二醛肟)	纸	1滴试液+1滴试剂(1%的乙醇溶液)，然后用氨气熏	粉红至红色斑	0.25	Cu^{2+}、Fe^{2+}及Fe^{3+}存在时的Co^{2+}，EDTA 如用下列操作则Co^{2+}、Cu^{2+}和MnO_4^-不干扰：用试剂浸透滤纸后使其干燥；加1滴试液，将滤纸放入稀氨水中并徐徐摇动，Co^{2+}和Cu^{2+}的丁二肟络合物溶解，而Ni^{2+}的红色斑点仍留在滤纸上
		管，板	管：用氨水使试液恰为碱性，过滤 板：1滴滤液+1滴试剂(饱和乙醇溶液)	桃红液或红色沉淀	0.2	Co^{2+}(H_2O_2+Na_2CO_3或CN^-+HCHO)，Cu^{2+}(HSO_3^-+SCN^-，或H_2O_2+Na_2CO_3)，Fe^{2+}(H_2O_2+F^-)，Fe^{3+}(F^-)，Mn^{2+}(H_2O_2+Na_2CO_3)，此外，Pd^{2+}可能干扰
	(丁二肟)+氧化剂(Br_2或$(NH_4)_2S_2O_8$+$AgNO_3$)	板	1滴试液+(1～2)滴饱和溴水，(1～2)min后用氨水碱化(使溴的颜色退去)+1滴试剂	红或橙色	0.12 1：4×10^5	
	红胺酸[①]	纸	1滴试液，用氨气熏后，再加1滴试剂(1%乙醇溶液)	蓝至蓝-紫色斑	0.01	Au^{3+}、Cd^{2+}、Co^{2+}、Cu^{2+}、Zn^{2+}(氨气熏到足够时间后，$Ni(NH_3)_4^{2+}$扩散至斑点，可在此5种离子斑点周围形成Ni^{2+}的色环)；Hg^{2+}、CN^-，EDTA
		板	1颗阳离子交换树脂+1滴试液+1滴1mol·L^{-1}氨水，5min后，+1滴试剂(0.1%乙醇溶液)	树脂表面显紫色〔(2～3)min后，用透镜观察〕	0.0021 1：1.9×10^7	Cr^{3+}(氧化成CrO_4^{2-})，Fe^{3+}和Co^{2+}(与12mol·L^{-1}HCl通过阴离子交换树脂(Cl^--型，100目～200目)树脂，将洗脱液浓缩，然后再溶解后检Ni^{2+})
Os(Ⅷ) (OsO_4)	$KClO_3$+KI	板	1滴试剂+1滴H_2SO_4(1+1000)+1滴1%淀粉+1滴中性试液，同时做空白试验 试剂：1g$KClO_3$和1gKI溶于100ml水中	蓝色	0.005(OsO_4) 1：10^7	Ru^{3+}，有色离子和氧化剂。如将OsO_4从酸性试液中挥发，并用1滴水吸收后，试Os，此反应是特效的，灵敏度为0.01μg

续表

被检离子	试　剂	反应器	主要步骤	现　象	灵敏度/μg	干　扰
Os(Ⅷ) (OsO_4)	$K_4[Fe(CN)_6]$	纸	1滴试液+1滴试剂(饱和)或在玻管中将OsO_4挥发,由毛细管导出其蒸气于浸过试剂的滤纸上	绿色斑	直接法 0.01(0.001ml中)挥发法 0.008(0.001ml中)	同上
Pb^{2+}	双硫腙①	管	1滴试液+2滴5mol·L^{-1}KCN+1滴浓氨水+(4～5)滴试剂(CCl_4饱和溶液)萃取。同时做空白试验	CCl_4层红色	0.05	Fe^{3+}、Sn^{2+}、Sn^{4+}、Tl^{+}、PO_4^{3-}及大量Bi^{3+}
	玫瑰红酸钠	纸	1滴试液+1滴0.2%试剂(新配)+1滴缓冲液(1.9g酒石酸氢钾和1.5g酒石酸溶于100ml水中,pH2.8)	未加缓冲液前蓝色斑或环,加缓冲液后变猩红色	0.1 1∶5×10^5	Ag^+、Ba^{2+}、Cd^{2+}、Sn^{2+}、Tl^+
	K_2CrO_4	板	1滴试液(用HAc酸化)+1滴1mol·L^{-1} K_2CrO_4	黄色沉淀(不溶于HAc,溶于HNO_3或NaOH)		Ag^+(NH_3)、Ba^{2+}、Hg^{2+}(CN^-)
Pd^{2+}	丁二肟镍试纸①	纸	在丁二肟镍试纸上放1滴试液(中性或微酸性),干燥后,将试纸浸入稀HCl浴中,在冷水中浸洗 丁二肟镍试纸:将滤纸浸于冷的饱和丁二肟乙醇溶液中,取出,待干后,浸于微氨性的5% $Ni(NO_3)_2$溶液里,丁二肟-Ni即沉积于滤纸细孔中,用水洗后,在乙醇中浸一下,再干燥	加试液处残留粉红至红色斑	0.25	Hg_2^{2+}、CN^-、$S_2O_3^{2-}$,$[Fe(CN)_5]^{3-}$、硫脲、吡啶、Pd^{2+}
	对亚硝基二苯胺①	纸	1滴试剂(0.05%在1+1乙醇-水中)干燥后+1滴试液(微酸性)	红紫色斑	2.5	Hg_2^{2+}、Hg^{2+}、CN^-、SCN^-、NO_2^-、I^-、$S_2O_3^{2-}$及>(10～20)μg的Au^{3+}、Ag^+和Pt^{4+};硫脲,吡啶
	HgI_2	板	1滴试液(弱酸性)+1滴HgI_2(饱和的1,4-二氧六环溶液)	黑色沉淀或灰色悬浮液	0.08 1∶6.3×10^5	Ag^+(HCl)、Au^{3+}($H_2C_2O_4$)
Pt^{4+}	对亚硝基二苯胺①	管	1滴稀HAc+2滴试液+4滴试剂(0.05%的60%乙醇溶液),在沸水浴中加热5min	粉红色溶液	2.5	Au^{3+}、Ce^{4+}、Pd^{2+}、Rh^{3+}、Ru^{3+}、$[Fe(CN)_6]^{3-}$、BrO_3^-、SCN^-、TeO_3^{2-}
	$SnCl_2$	纸	1滴$TlNO_3$(饱和)+1滴试液+1滴$TlNO_3$(饱和),然后用氨水洗滤纸,再加1滴$SnCl_2$(浓HCl溶液)	黄色至橙红色斑	0.025(0.002ml中) 1∶2.5×10^5	可在其他贵金属离子存在下检Pt^{4+}
	KI	板	1滴试液(微酸性)+1滴5%KI	棕红色	0.5 1∶10^5	能氧化I^-的物质以及Au^{3+}和Pd^{2+}(后两者可用氨水将溶液碱化后,加草酸消除)

续表

被检离子	试剂	反应器	主要步骤	现象	灵敏度/μg	干扰
Pt^{4+}	1,4-二苯-3-氨基硫脲	管	1滴试液+数毫克固体试剂,用$CHCl_3$萃取	$CHCl_3$层绿色	0.5 1∶10^5	
Pu^{4+}	偶氮胂氨基-ε-酸(2-〔1,8-二羟基-7-(1-羟基-3,8-二磺酸-2-萘偶氮)-3,6-二磺酸-2-萘偶氮〕苯胂酸)	管	1滴试液(0.1mol·L^{-1} HNO_3)+1滴0.03%试剂,用数滴正丁醇(含3%三苄胺)萃取	有机层蓝绿色	0.05 1×10^6	
Rb^+	$AuBr_3+AgBr$	片	1滴试液在载玻片上蒸发,在残渣上加1滴$AuBr_3$(4.5%的40% HBr溶液)+1滴AgBr(0.8%的40%HBr溶液),放数分钟	红色棱状针	0.5	Cs^+、Pt^{4+}、Rh^{3+}、Ru^{3+}、Sb^{3+}、Sb^{5+}、Sn^{2+}、Sn^{4+}
	二苦胺锂	纸	将一滤纸片浸于二苦胺的0.5mol·L^{-1} Li_2CO_3溶液中,干燥,滴1滴试液	胭脂红斑	2 1∶2.5×10^4	Cs^+、K^+、NH^{4+}
	$Na_2AgBi(NO_2)_6$	管	1滴试液+1滴试剂(新配) 试剂:A液:20.5g $Bi(NO_3)_3\cdot5H_2O$和2.0g$AgNO_3$溶于100ml 6mol·L^{-1}HAc中 B液:9mol·L^{-1} $NaNO_2$ 临用前将2份A液和3份B液混合	黄色沉淀	μg级	Cs^+
Re(Ⅶ) (ReO_4^-)	硫氰酸铵(钾,钠)[①]	板	1滴试液+1滴$SnCl_2$(50%的10mol·L^{-1} HCl溶液)+1滴试剂(饱和)	黄棕色	0.5	Au^{3+}、Co^{2+}、Hg_2^{2+}、Hg^{2+} 〔$Fe(CN)_6$〕$^{3-}$、〔$Fe(CN)_6$〕$^{4-}$、SeO_3^{2-}、TeO_3^{2-}、TeO_4^-、WO_4^{2-}
	丁二肟+氯化亚锡[①]	板	1滴试液+1滴丁二肟(饱和的96%乙醇溶液)+数粒$SnCl_2$结晶+1滴浓HCl	棕或棕红色	2	Au^{3+}、Pt^{4+}、MoO_4^{2-}、SeO_3^{2-}、SeO_4^{2-}
	3个-α,α′-二联吡啶络铁(Ⅱ)硫酸盐	离	1滴试剂(0.6%)和4滴硝基甲烷加于(5~6)滴试液(pH=3~9)中,搅拌90s,离心。同时做空白试验	下层红色	0.07 (Re)	卤素离子(Ag_2SO_4)、阳离子(1mol·L^{-1}EDTA),MoO_4^{2-}、VO_3^-和WO_4^{2-}(三者加0.5 mol·$L^{-1}$$(NH_4)_2C_2O_4$) $AuCl_4^-$、ClO_3^-、ClO_4^-
Rh^{3+}	对亚硝基二苯胺[①]	管	(3~5)滴微酸性试液+4滴试剂(0.05%在1+1乙醇-水中),沸水浴中加热5min	橙红色	0.5	Ce^{4+}、Fe^{3+}、Os^{3+}、Pt^{4+}、Zr^{4+}、NO_2^-、SCN^-、吡啶、甲酸盐

续表

被检离子	试　剂	反应器	主要步骤	现　象	灵敏度/μg	干　扰
Rh^{3+}	氯化亚锡	管	1滴试液+1滴试剂 试剂：2ml饱和NH_4Cl与1ml饱和KI和1ml 20%$SnCl_2$混合	樱桃红色	μg级	Au^{3+}、Pd^{2+}和Pt^{4+}，可用下法消除：在一小试管中放1滴试液，加1滴乙醇，1粒丁二酮肟结晶，1滴硫酸亚铁铵饱和溶液，少许NH_4Cl晶体，离心，取其上层清液检Rh^{3+}
	次氯酸钠①	板	1滴试液+2滴5%试剂	蓝色	0.6	Ce^{3+}、Co^{2+}、Cu^{2+}、Cr^{3+}、Fe^{2+}、Fe^{3+}、Mn^{2+}、Ni^{2+}、Pb^{2+}、Tl^{+}、CrO_4^{2-}、$[Fe(CN)_6]^{3-}$、I^-、IO_3^-、VO^{2+}、H_2O_2、甲酸盐；Au^{3+}、Ce^{4+}、Pd^{2+}、Os^{3+}等黄色离子使检定时不呈蓝色而呈绿色
Ru^{3+}	硫脲①	管	1滴10mol·L^{-1}HCl+1滴试液+数粒试剂结晶，徐徐加热30s	蓝色	2.5	Bi^{3+}、Fe^{3+}、$[Fe(CN)_6]^{4-}$、Os^{3+}、Pd^{2+}、MoO_4^{2-}、NO_2^-、SeO_3^{2-}、SeO_4^{2-}、TeO_3^{2-}、VO_3^-、Rh^{3+}（如用二苯硫脲为试剂，则所成蓝色产物能用氯仿萃取，而与大多数有色离子分离）
Sb^{3+}，Sb^{5+}	罗丹明B①	管，板	管：5滴H_2SO_4(1+3)+1滴试液+1滴10% KI+1ml苯，萃取 板：数滴苯液+1滴0.2%试剂	苯层紫色(Sb^{3+})	0.25	NO_2^-(尿素)、能与KI作用的氧化剂($Na_2S_2O_3$)
		板	1滴0.01%试剂+1滴试液(强酸性，HCl)	紫色(Sb^{5+})	0.5	Au^{3+}、BiOCl、Hg^{2+}、MoO_4^{2-}、Tl^{+}、WO_4^{2-}
Sb^{3+}	罗丹明B	板	1滴试液+数粒KNO_2+(1～2)滴浓HCl，待剧烈作用停止后，加1滴0.2%试剂。 同时做空白试验	紫色液或紫色沉淀		NO_2^-(尿素)，氧化剂(Na_2SO_3)
	磷钼酸	纸	取狭长的滤纸一条，分别于二处各放5%磷钼酸试剂1滴，略微烘干，在一处加1滴3mol·L^{-1}HCl以作空白试验；另一处加1滴试液，将纸持水蒸气上显之	深蓝或深蓝色斑(数分钟后)	0.2 1∶2.5×10^5	Sn^{2+}

续表

被检离子	试　　剂	反应器	主要步骤	现　象	灵敏度/μg	干　扰
Sb^{3+}	苯基荧光酮	纸	1滴试剂（乙醇溶液）于滤纸条下，在空气中干燥＋1滴试液（$1mol\cdot L^{-1}$ HCl）＋（2～3）滴 $HCl-H_2O_2$（6%H_2O_2 于 $1mol\cdot L^{-1}HCl$ 中） 如为 Sb^{5+}，须先用金属镁还原后进行检验试剂：0.017g 苯基荧光酮溶于 5ml $2mol\cdot L^{-1}HCl$ 和 5ml 95%乙醇的混合液中（新配）	红色斑	0.2 1∶2.5×10^5	Ge^{4+}、Sn^{4+}、MoO_4^{2-}（$HCl+H_2O_2$）
	茜素紫（焦性没食子茜素）	板	1滴试液（酸性）＋1滴试剂（2%丙酮溶液）	紫色	0.005	
Sc^{3+}	胭脂红酸	管	5毫升试液＋（2～3）滴胭脂红酸的乙醇溶液＋数滴 $2mol\cdot L^{-1}$ NaOH（至紫红色），温热，加10滴冰乙酸	暗蓝色沉淀	1∶5×10^4	Ag^+、Au^{3+}、Cu^{2+}、Hg_2^{2+}、Hg^{2+}、Sn^{2+}、Sn^{4+}、VO_3^-（均可用 H_2S 除去）；Ti^{4+}、Zr^{4+}、F^-、UO_2^{2+}
	甲基百里酚蓝	板或管	1滴试液＋1滴缓冲液（pH1.5）＋1滴0.02%试剂	蓝色	1 1∶5×10^4	Al^{3+}（磺基水杨酸），Hf^{4+}、Th^{4+} 和 Zr^{4+}（三者用酒石酸和柠檬酸混合液掩蔽），Fe^{3+}（抗坏血酸），F^-、PO_4^{3-}
Se^{4+}（SeO_3^{2-}）	3,3′-二氨基联苯胺盐酸盐①	板	1滴试液＋1滴5% NaF＋1滴2.5%试剂＋1滴稀HCl	黄色液或黄色沉淀	2.5	Au^{3+}、Ce^{4+}、Pt^{4+}、Ru^{3+} 氧化性阴离子
	$NaHSO_3$	管	1ml 试液＋数颗 $NaHSO_3$ 晶体＋1ml 浓 H_2SO_4，沸 1min，冷却	红色液或红色沉淀	6	As^{3+}、Ge^{4+}、Sn^{2+}、Sn^{4+}，Te 不干扰
	亚甲基蓝＋S^{2-}	板	1滴试液（碱性）＋1滴 $0.2mol\cdot L^{-1}$ Na_2S＋1滴0.01%亚甲基蓝。同时做空白试验	蓝色退去	0.08（0.08ml 中）1∶10^6	
	不对称二苯肼	板	4滴1%试剂（冰乙酸溶液，新配）＋1滴 $2mol\cdot L^{-1}HCl$＋1滴试液。同时做空白试验	立即现红色，不久转变成亮红紫色	0.05 1∶10^6	氧化性含氧酸和过氧化物（浓 HCl，加热）；Cu^{2+}、Fe^{3+}、MoO_4^{2-}、WO_4^{2-}（四者均可在 HCl 性溶液中加 $H_2C_2O_4$ 掩蔽）
SeO_4^{2-}	不对称二苯肼	埚	1滴试液和1滴浓 HCl 加热，冷却后，加1滴试剂	立即现红色不久转变成亮红紫色	1	
Sn^{2+}，Sn^{4+}	Zn＋HCl	埚	5滴试液＋5ml 浓 HCl＋1片锌片，将装满冷水的微量试管浸入上述混合物中，然后将此试管放在本生灯的还原焰中	蓝色焰	1∶5×10^3	Nb^{5+}、Au^{3+}

续表

被检离子	试剂	反应器	主要步骤	现象	灵敏度/μg	干扰
Sn^{2+}，Sn^{4+}	二硫酚（甲苯-3，4-二硫醇）	管	1滴试液（HCl）+（1～2）滴试剂（0.2g 溶于100ml 1%NaOH中），温热 （如检Sn^{4+}，须在加试剂前加少许巯基乙酸）	红色液或红色沉淀	0.05 1：10^6	MoO_4^{2-}及大量的其他金属盐
Sn^{2+}	乙二醛缩双（2-羟基苯胺）（GBHA；新钙试剂）	管	1滴试液+1滴2 mol·L^{-1}HCl+数滴试剂混合液（1ml 0.01% GBHA的乙醇溶液，3滴2 mol·L^{-1} NaOH，1ml $CHCl_3$）	水相和有机相交界面有蓝色环	1：10^4	
	磷钼酸铵	纸	取浸过5%磷钼酸的滤纸条，在氨气上熏片刻，使成黄色磷钼酸铵，干燥，滴1滴试液（酸性） 如检Sn^{4+}，可取（1～2）滴试液加数滴浓HCl，用镁粉或锌片处理（直至金属溶解），取其清液进行检验	深蓝色	0.03 1：6.7×10^5	Sb^{3+}及其他还原性物质
Sn^{4+}	I_2-KI-淀粉溶液	离，板	离：3滴试液与少量铁粉，煮沸1min，离心 板：1滴离心液〔（1～6）mol·L^{-1}HCl〕+1滴试剂 试剂A（1 mmol·L^{-1}）：1ml 0.1mol·L^{-1} I_2（每升含12.7gI_2和40gKI），加淀粉浆至蓝色发色完全后，再过量数ml，然后用水稀释至100ml 试剂B：1体积试剂A+3体积水	蓝色立即退去	50mg·L^{-1}（试剂A），10mg·L^{-1}（试剂B）	WO_4^{2-}及某些还原剂
Sr^{2+}	玫瑰红酸钠	纸	将1滴试液放于浸过饱和K_2CrO_4液并干燥过的滤纸片上，1min后，加1滴0.2%试剂	红棕色斑	4	
Ta^{5+}	邻苯二酚紫	板	1滴试液+1滴浓HCl+1滴饱和EDTA（游离酸）+1滴0.1%试剂	蓝紫色	μg级	
	连苯三酚-4-磺酸+草酸	板	1滴试液（含$H_2C_2O_4$）+1滴5%连苯三酚-4-磺酸钾	黄色	2.5 1：2×10^4	Fe^{3+}（抗坏血酸）
TaF_7^{2-}	亚甲基蓝	管	1ml试液+1ml试剂饱和液。同时做空白试验	蓝色沉淀	1：10^4	Nb^{5+}、Ti^{4+}及低浓度的Al^{3+}、MoO_4^{2-}、Sb^{3+}、Sb^{5+}、Sn^{2+}、Sn^{4+}、VO_3^-、WO_4^{2-}无干扰

续表

被检离子	试　剂	反应器	主要步骤	现　象	灵敏度/μg	干　扰
Tc^{4+}，Tc^{6+}	乙基黄原酸钾		10ml 试液用约 50ml 饱和试剂溶液和 50ml 2mol·L^{-1}HCl 处理，加 40ml$CHCl_3$ 或 CCl_4 后离心	有机层红紫色	0.02	MoO_4^{2-}
	KSCN		在 100ml 试液中，加 50ml 6mol·L^{-1}HCl 和 40ml20%KSCN，在沸水浴中加热 5min	红紫色（可萃取于乙酸丁酯）	0.06	Fe^{3+}（抗坏血酸）
	硫脲		在 100ml 试液中加 50ml 2 mol·$L^{-1}$$HNO_3$ 和 50ml 10%硫脲	橙红色	0.04	
Tc^{4+}	丁二肟＋氯化亚锡		100ml 试液＋100ml 丁二肟的饱和乙醇溶液＋50ml 20%$SnCl_2$（10 mol·L^{-1}HCl 中）	很快现紫绿色，后变为亮绿色	0.04	
Th^{4+}	碘酸钾①	板（黑）	1 滴试液＋1 滴浓 HNO_3＋1 滴试剂（饱和）	白色沉淀	5	Ag^+、Hg_2^{2+}、Hg^{2+}、Ce^{4+}、Bi^{3+}、Fe^{3+}、Fe^{2+}、Zr^{4+}、F^-、S^{2-}、WO_4^{2-}
	偶氮胂〔3-(2-砷酸基苯偶氮)-4,5-二羟基-2,7-萘二磺酸〕①	板	1 滴试液（pH＝1～3）＋1 滴 EDTA（0.05 mol·L^{-1}＋1 滴缓冲液（等体积 1mol·L^{-1}三乙醇胺和 0.5mol·L^{-1} HNO_3 的混合物）＋1 滴试剂（3×10^{-4} mol·L^{-1}）	紫色	0.25	BrO_3^-给出暂时的紫色；$S_2O_3^{2-}$阻止反应
	茜素红 S＋H_2O_2	纸	1 滴试液＋1 滴试剂（含 10%NH_4NO_3 和 15%H_2O_2 的 0.14%茜素红 S 溶液）	红紫色斑	0.05 1∶10^6	
	钍试剂〔2(2-羟基 3,6-二磺酸-1-萘偶氮)苯胂酸〕	管，纸	管：1 滴试液＋1 滴 10%Na_2CO_3＋1 滴 CdS 的悬浮液，离心 纸：将上层清液移至纸上，加 1 滴 0.1%试剂	紫色斑	5 1∶10^4	
Ti^{3+}，Ti^{4+}	变色酸①	纸	1 滴试液＋1 滴 5%试剂	红棕色斑	2.5	Fe^{3+}、$C_2O_4^{2-}$、CrO_4^{2-}、F^-、PO_4^{3-}、SeO_3^{2-}、H_2O_2 苯胺、吡啶
Ti^{4+}	H_2O_2	板	1 滴试液（HCl 或 H_2SO_4 成酸性）＋1 滴 3%H_2O_2	黄色	2 1∶2.5×10^4	Fe^{3+}（H_3PO_4）、F^-(Be^{2+})、CrO_4^{2-}、MoO_4^{2-}、VO_3^-以及大量 Ac^-、NO_3^-、Cl^-、Br^-和有色离子
	钛铁试剂（邻苯二酚-3,5-二磺酸钠）	板	数颗浅色的强碱性阴离子交换树脂＋1 滴试液＋1 滴 0.05mol·L^{-1} EDTA＋1 滴 0.5%试剂，用 2mol·L^{-1}氨水和 1mol·L^{-1} NaAc 调节 pH 至 5	树脂中呈黄色	0.04	

续表

被检离子	试　　剂	反应器	主要步骤	现　象	灵敏度/μg	干　扰
Tl^{+}	KI	板(黑)	1滴试液(弱酸性)+1滴10%KI，当出现沉淀时，加(1～2)滴2% $Na_2S_2O_3$	黄色沉淀不溶于 $Na_2S_2O_3$	0.6 1∶8×10⁴	Ag^{+} 和 Pb^{2+} ($S_2O_3^{2-}$)，Hg^{2+}(大量KI)
	磷钼酸+氢溴酸	纸	1滴磷钼酸(饱和)+1滴试液(放在斑点中心)+1滴50%HBr	暗蓝或亮蓝色斑	0.13(0.025ml) 1∶2×10⁵	Cu^{+}、Fe^{2+}、Hg_2^{2+}、Sb^{3+}、Sn^{2+}等还原性物质
	溴水-淀粉-碘化镉	板	1滴试液(酸性)+1滴溴水(如黄色退去，须补加至黄色不变为止)+少许固体磺基水杨酸(除去剩余的溴)+1滴淀粉碘化镉 试剂：5% CdI_2 在1% $CdSO_4$ 中的溶液	深蓝或浅蓝色	0.2 1∶2.5×10⁵	Ce^{4+}、Cu^{2+}、Fe^{3+}和 Sb^{5+}(四者均可用 Na_2CO_3 除去)；CrO_4^{2-} 和 Mn^{4+}(SO_2，Na_2CO_3)，MoO_4^{2-}(H_2SO_4 溶液中加安息香酮肟)，NO_2^-[$CO(NH_2)_2$]；MnO_4^- [$Fe(CN)_6$]$^{3-}$
Tl^{3+}	罗丹明B	管	1滴试液+1滴浓HCl+(1～2)滴0.05%罗丹明B的浓HCl溶液，用(6～8)滴苯萃取；如用以检 Tl^{+}，须如上法用溴水氧化成 Tl^{3+}，用10%磺基水杨酸以除去剩余的溴	苯层红紫色至粉红色(紫外光下显黄色荧光)	0.03 1∶1.66×10⁶	Au^{3+}、Hg^{2+}、Sb^{3+}、Sb^{5+}(先用铜丝处理)
UO_2^{2+}	$K_4[Fe(CN)_6]$	纸	1滴微酸性试液+1滴3% $K_4[Fe(CN)_6]$	棕色斑	0.92 1∶5×10⁴	Cu^{2+}和 Fe^{3+}(KI，$Na_2S_2O_3$)
	8-羟基喹啉	纸	1滴试液(微酸性)+1滴试剂(5%乙醇溶液)，曝于氨气	棕色斑	3	Ce^{4+}、Fe^{3+}、Sb^{5+}、F^-、PO_4^{3-}、脂肪族羟基酸
		板或纸	试液先用过量(NH_4)$_2CO_3$[2g (NH_4)$_2CO_3$ 溶于10ml氨水，用10ml水稀释]处理，滤去沉淀，取清液1滴放于点滴板或滤纸条上，加1滴5%试剂的乙醇溶液	红棕色沉淀或斑	10 1∶5×10³	
	罗丹明B	管	1滴中性试液与5滴试剂共摇 试剂：0.5%苯甲酸的苯溶液与过量的罗丹明B共摇，滤去沉淀后使用	苯层红色或粉红色	0.05 1∶10⁶	Bi^{3+}和 Fe^{3+}(试液与过量 Na_2CO_3 温热，去沉淀，滤液与 HNO_3 蒸干)
VO_3^-	8-羟基喹啉①	管	2滴试液+3滴试剂(冰乙酸的饱和溶液)调节pH=4～6，用(6～7)滴异戊醇萃取	醇层红色	2.5	Au^{3+}、Cu^{2+}、Fe^{2+}、Fe^{3+}、Ru^{3+}、Sn^{2+}、MnO_4^-、H_2O_2

续表

被检离子	试　剂	反应器	主要步骤	现　象	灵敏度/μg	干　扰
VO_3^-	8-羟基-7-碘喹啉-5-磺酸	管	1滴试液+1滴0.2mol·$L^{-1}H_2SO_4$+1滴0.9%试剂，然后用4滴丁醇萃取	醇层亮红色	0.5	Fe^{3+}(NaF)，氧化剂和还原剂
	H_2O_2	板或埚	1滴试液+1滴20%H_2SO_4，数分钟后，+1滴1%H_2O_2(必要时多加1滴)	红至粉红色	2.5 1∶2×10^4	Fe^{3+}(H_3PO_4或F^-)，Ti^{4+}(F^-)，Ce^{4+}，CrO_4^{2-}、MoO_4^{2-}、Br^-、I^-及大量有色的金属离子
	$FeCl_3$+α,α'-联吡啶	埚	1滴试液与1滴浓盐酸加热至沸，蒸至1/2体积时，将溶液冷却，加1滴1%$FeCl_3$，然后再加Na_2HPO_4饱和溶液和1滴2%α,α'-联吡啶的0.1mol·$L^{-1}HCl$溶液	红色	0.1 1∶5×10^5	Fe^{3+}(Na_2HPO_4)
	安息香酮肟	管	2滴试剂(乙醇饱和溶液)+1滴试液+1滴1.5mol·$L^{-1}H_2SO_4$	黄色沉淀或液	1 1∶5×10^4	MoO_4^{2-}、WO_4^{2-}及有色离子
	水杨醛缩邻氨基苯甲酸	纸	1滴试液(酸性)于浸过试剂的苯和乙醇溶液的滤纸条上	紫色斑	0.2 (V_2O_5)	
	磺基水杨酸	板	1滴试液+1滴2%试剂+1滴80%H_3PO_4	蓝色	0.05	Fe^{3+}、MoO_4^{2-}、U^{4+}
WO_4^{2-}	氯化亚锡①$SnCl_2$	纸	1滴浓HCl+1滴试液+1滴10%KSCN+1滴$SnCl_2$(20%浓HCl溶液，新配)	浅蓝绿色斑点	5	Au^{3+}、Ru^{3+} F^-、$C_2O_4^{2-}$、$P_6O_{18}^{6-}$、$P_2O_7^{4-}$、SeO_3^{2-}、SeO_4^{2-}、TeO_3^{2-}、TeO_4^{2-}
	Ti^{3+}-孔雀绿	板	1滴试液(中性或0.1mol·L^{-1}HCl)+1细滴1%$TiCl_3$+1细滴0.005%孔雀绿。同时做空白试验	溶液变无色或淡紫色	0.1 1∶5×10^5	MoO_4^{2-}、NO_3^-、F^-
Zn^{2+}	双硫腙①	管	1滴试液(pH=4.0～5.5)+2滴10%$Na_2S_2O_3$+1滴2mol·L^{-1} NH_4CN+5滴试剂(0.002%CCl_4溶液)，摇动。同时做空白试验	CCl_4层红色	0.06	Au^{3+}、Cd^{2+}、Pb^{2+}、Sn^{2+}，大多数重金属离子(CN^-)
	$(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$+$CuSO_4$	板	1滴试液(H_2SO_4性)+1细滴0.02%$CuSO_4$+(1～2)滴$(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$(80g$HgCl_2$和90gNH_4SCN溶于1L水中)，搅拌 参见Co^{2+}和Cu^{2+}的$(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$法	深紫色沉淀		Co^{2+}、Fe^{3+}[KF或$(NH_4)_2HPO_4$]

续表

被检离子	试　　剂	反应器	主要步骤	现　象	灵敏度/μg	干　扰
Zn^{2+}	$K_3[Fe(CN)_6]$＋3,3′-二甲基联萘胺	板	1滴试剂＋1滴试液(弱酸性) 试剂：溶液A：5% $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液B：3,3′-二甲基联萘胺盐酸盐的饱和溶液 临用时将1份溶液A和2份溶液B混和	红紫色	0.1 1∶5×10⁵	Co^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{2+}、CrO_4^{2-}、Mn^{2+}、MnO_4^-、Ni^{2+}、IO_3^-、$S_2O_3^{2-}$、VO_3^-
	$K_4[Fe(CN)_6]$＋硫脲＋罗丹明B	板	1滴试液＋1滴0.1mol·L⁻¹硫脲＋1滴0.05%罗丹明B＋1滴0.005mol·L⁻¹ $K_4[Fe(CN)_6]$	紫色	2	
Zr^{4+}	茜素红S①	板	1滴试液(微酸性)＋1滴1%试剂＋1滴浓HCl	红色	1.0	F^-
	桑色素①	板,纸	板：2滴试液＋1滴试剂(0.001%乙醇溶液)＋2滴浓HCl 纸：从点滴板取1滴混合液，置于紫外灯下	明亮的荧光	0.5	Ce^{4+}、Fe^{3+}、Ru^{3+}、BrO_3^-、ClO_3^-、CrO_4^{2-}、F^- $[Fe(CN)_6]^{4-}$、$[Fe(CN)_6]^{3-}$、IO_3^-、MnO_4^-、NO_2^-、PO_4^{3-}、$P_6O_{18}^{6-}$、$P_2O_7^{4-}$、VO_3^-、H_2O_2
	对二甲基氨基偶氮苯胂酸	纸	滴1滴酸性试液于浸过试剂并已干燥的滤纸上，将滤纸浸于2mol·L⁻¹HCl[(56～60)℃]稍时 试剂：0.1g试剂溶于含5ml浓HCl的100ml乙醇中	棕色斑或环	0.1 1∶5×10⁵ (在1mol·L⁻¹ HCl中)	Au^{3+}、Sb^{3+}、Sb^{5+}和Th^{4+}(四者均以HCl消除)；Ti^{4+}、MoO_4^{2-}和WO_4^{2-}(三者均以H_2O_2消除)；Sn^{4+}(浓HCl)；F^-、PO_4^{3-}、有机酸
	偶氮胂Ⅰ(新钍试剂)，邻胂基苯偶氮变色酸)	板	1滴试液($HClO_4$或浓HCl)＋1滴0.1%试剂	蓝紫色液或沉淀	3 1∶1.67×10⁴	Hf^{4+}
	邻苯二酚紫	板	数颗阴离子交换树脂(SO_4^{2-}-型)＋1滴0.5mol·L⁻¹ H_2SO_4-0.5mol·L⁻¹K_2SO_4(3＋1)＋1滴0.5%试剂＋1滴试液(0.1mol·L⁻¹ H^+)	树脂的黄色加深或呈蓝色	0.01	Al^{3+}、Bi^{3+}、Cu^{2+}、Fe^{3+}、Hg^{2+}
稀土	偶氮胂Ⅰ	板	1滴近中性试液＋1滴0.05%偶氮胂Ⅰ(钠盐)	红紫色	0.2 1∶3×10⁶	Al^{3+}(磺基水杨酸)、Th^{4+}、Ti^{4+}、Zr^{4+}
	乙二醛双(2-羟基缩苯胺)	管	1滴试液(中性或酸性)＋4滴1%试剂的乙醇溶液＋1滴10% NaOH＋(3～4)滴$CHCl_3$，摇荡(加数滴水可加速分层)	$CHCl_3$层红紫色	1.5～2.5 1∶3×10⁴～1∶2×10⁴	Ca^{2+}、Ba^{2+}、Sr^{2+}、Sc^{4+}、Y^{3+}

续表

被检离子	试剂	反应器	主要步骤	现象	灵敏度/μg	干扰
稀土	草酸	管	0.5ml 试液(尽可能低的酸度)+0.5ml 1 mol·L^{-1} HCl+0.5ml 10%草酸(饱和),温热(60℃)	白色沉淀	500mg·L^{-1}	Bi^{3+}、Sb^{3+}、Th^{4+}、Zr^{4+}
Dy^{3+}	钨酸钠	纸	用微量吸管移取试液0.005ml于滤纸片上,在热空气中快速干燥后,喷以15%试剂溶液	红白色荧光(紫外光下)	0.002 1:5×10^5	Eu^{3+}、Sm^{3+}
Eu^{3+}	镁+磷钼酸	管,纸	小量试样用数片金属镁和1ml 1mol·L^{-1} H_2SO_4处理,5分钟后,移清液1滴于滤纸上,在其痕迹上加5%磷钼酸	深蓝色斑	5 1:10^4	Sm^{3+}
	钨酸钠	纸	同检Dy^{3+}法	红色荧光(示有Eu^{3+}或Sm^{3+},加热至80℃后,Eu^{3+}的荧光仍为红色,Sm^{3+}的荧光变橙色)	0.001 1:10^6	
Gd^{3+}	8-羟基喹啉	纸	1滴试液于滤纸,再喷以5%试剂	棕色荧光(紫外光下)	μg级	非稀土元素
Lu^{3+}	桑色素	纸	1滴试液,喷以试剂(在50%乙醇中的饱和溶液)	亮绿色荧光(紫外光下)	μg级	La^{3+}、Gd^{3+}、Y^{3+}
Nd^{3+}	丁二肟镍平衡试剂②	埚	将1滴试液(硝酸盐)或小量被试物的草酸盐在微坩埚中加热,冷却后,加1滴试剂	红色	μg级	La^{3+}
Pr^{3+}	邻二甲基二氨基联苯(+乙酸)	埚	将试样(以草酸盐或硝酸盐形式)在微坩埚内灼烧至红热,冷却后,在残渣上喷以试剂的乙酸饱和溶液	蓝色	μg级	Fe_2O_3、MnO_2、Ce^{4+}(灼烧的残渣用乙酸处理,取其滤液检Pr^{3+})
Sm^{3+}	钨酸钠		(见Eu^{3+})		0.01 1:10^5	
Tb^{3+}	草酸铵	纸	用微量吸管吸0.005ml试液放于滤纸片上,在热空气中快干后,喷以试剂的饱和溶液	黄绿色荧光(紫外光下)	0.025 1:4×10^4	非稀土元素,Eu^{3+}、Sm^{3+}
Y^{3+}	邻苯二酚+有机碱	管	1滴试液+1滴邻苯二酚饱和溶液+1滴乙二胺或吡啶	白色浑浊或沉淀	1 1:5×10^4	Gd^{3+},高浓度的其他稀土;用乙二胺时Ca^{2+}和Sr^{2+}有干扰
	邻苯二酚紫+硼酸	板	1滴试液+1滴NH_4Ac缓冲液(pH8.7)+1滴0.1%邻苯二酚紫+1滴3%H_3BO_3+1滴3%H_2O_2	蓝色	5 1:10^4	

① 系国际纯粹化学及应用化学联合会分析反应及试剂委员会第五次报告的方法。
② 溶解2.3g水合$NiSO_4$于300ml水中,另将2.8g丁二肟溶于300ml乙醇中,将两液混合,放置30min过滤后使用。
③ 第一次加HCl是将滤纸酸化,防止加上试液后析出沉淀,第二次加HCl是保证反应在酸性条件下进行。

表 6-9　阴离子的化学鉴定法[5]

被检离子	试　剂	反应器	主要步骤	现　象	灵敏度/μg	干　扰
AsO_3^{3-} (As^{3+}), AsO_4^{3-}	硝酸银①	管,纸	1 滴试液＋数粒金属锌＋3 滴 H_2SO_4(1＋3)以滴有 20%$AgNO_3$ 的试纸覆在试管口	棕黑色斑	2.5	硫化物,磷化物和 Sb^{3+}(棉花球浸以 Cu_2Cl_2 溶液塞在试管口可消除此三者干扰);$S_2O_3^{2-}$、SCN^-(由此两者释出的硫化物的干扰,亦可用上法消除);Hg^{2+}
AsO_4^{3-}	钼酸铵①	板	1 滴试液(中性或微酸性)＋1 滴试剂(2%在 $1mol \cdot L^{-1}$ H_2SO_4 中)＋1 滴 $SnCl_2$(2%在 $4mol \cdot L^{-1}$HCl 中)	蓝色	0.5	Au^{3+}、$[Fe(CN)_6]^{3-}$、$[Fe(CN)_6]^{4-}$、BrO_3^-、IO_3^-、$P_6O_{18}^{6-}$,$P_4O_7^{4-}$、PO_4^{3-}、MnO_4^-、SeO_3^{2-}、SeO_4^{2-}、NO_2、H_2O_2、WO_4^-、Be^{2+} 和 CrO_4^{2-}
BO_3^{3-} (BO_2^-)	姜黄①	纸	1 滴试液(用 HCl 酸化)滴在姜黄试纸上,在 100℃烘干,加 1 滴 1% NaOH 试纸:将滤纸条浸入姜黄溶液,取出,烘干 姜黄溶液的配制:加热 20g 姜黄与 50ml 乙醇,过滤,用 50ml 水稀释	红棕色,加 NaOH 时转变为蓝色	2.5	Zr^{4+}、MoO_4^{2-}、Fe^{3+} 和 Ti^{4+} 生成红斑点,但加 NaOH 时不变蓝;氧化剂
	羟基蒽醌	埚	将 1 滴微碱性试液蒸干,加(2～3)滴试剂,温热 试剂: 0.2%茜素红、0.5%红紫素、0.01%醌茜素 均为浓 H_2SO_4 溶液	黄红至红(茜素红 S) 橙至酒红(红紫素) 紫至蓝(醌茜素)	1(B)(茜素红 S) 0.6(B)(红紫素) 0.06(B)(醌茜素)	Sb^{3+}(氯水);Be^{2+} 和 I^-(两者都用 Ag_2SO_4 消除);Fe^{3+}、Cu^{2+}、Ni^{2+}、Cr^{3+} 等有色离子及氧化剂
	对硝基苯偶氮变色酸(Chromotrope 2B)	埚	将 1 滴微碱性试液蒸干,在温热时与(2～3)滴试剂搅拌,冷却 试剂:0.005%试剂在浓硫酸中的溶液	蓝紫色,转变成绿蓝色	0.08(B)(0.04ml 中) 1∶5×10^5	F^- 和氧化剂
Br_2 (Cl_2,I_2)	荧光黄 荧光黄-溴化钾	纸	1 滴中性试液于荧光黄纸上 如上述反应为负结果,另取 1 滴试液于荧光黄-KBr 纸上 荧光黄纸:将滤纸浸过荧光黄的饱和水溶液中,取出,干燥 荧光黄-KBr 纸:将滤纸浸过含有 0.1g 荧光黄和(0.5～0.8)gKBr 的极弱碱性溶液,取出,干燥	红色斑(示有 Br_2 和 I_2)红色斑(示有 Cl_2)	1(Cl_2) 2(Br_2) 6(I_2)	氧化剂
Br^-	荧光黄	纸	1 滴试液放于滤纸上,干燥,加 1 滴 HAc-H_2O_2 溶液(2 份 6% H_2O_2＋1 份冰乙酸)待斑痕干后,如尚可看到游离碘的颜色,须照上法重复用 HAc-H_2O_2 溶液处理,干燥后,加滴 1%荧光黄的乙醇溶液,温热	红色斑或环	0.3 1∶1.6×10^5	

续表

被检离子	试　剂	反应器	主要步骤	现　象	灵敏度/μg	干　扰
Br^-	荧光黄	纸	在一试管中放1滴试液，加少许PbO_2和5滴2mol·L^{-1}HAc，管口覆一浸过试剂饱和液的滤纸片，加热	红色斑	2	I^-及其他还原性阴离子
	无色品红	纸	在一试管中放3滴试液（或数mg固体试样），加少许$K_2Cr_2O_7$细粉和3滴浓H_2SO_4，管口覆一浸过0.1%试剂的滤纸，在水浴中加热 试剂：0.1%的品红水溶液，加$NaHSO_3$至红色退去	紫色斑	3.2	Cl^-、I^-无干扰
BrO^- (ClO^-，IO^-)	Tl_2SO_4	纸	滤纸片浸过2% Tl_2SO_4溶液，干燥后，加1滴试液	棕色斑或环	0.5(碱金属，次卤酸盐碱) 1：1×10^5	H_2O_2，碱金属过氧化物
BrO^- (Br_2)	荧光黄	纸	放1ml试液于试管中，管口覆一浸过0.1%试剂(微碱性，1+1乙醇中)的滤纸片，加热	桃红色斑	1	CN^-、S^{2-}(HAc)、SCN^-、$S_2O_3^{2-}$
BrO_3^-	对氨基苯磺酸	管	1滴试液+2滴6mol·$L^{-1}HNO_3$+1滴对氨基苯磺酸饱和溶液	数分钟内显紫色，慢慢变成棕色	0.5 (BrO_3^-)	
	磷钼酸	管	1滴试液+1滴饱和磷钼酸液+约10mg磺基水杨酸固体，在沸水浴上加热5min	蓝或绿色	0.8 (BrO_3^-) 1：6×10^4	
$Cl(Cl_2)$	二苯胺	纸	1滴试液(或Cl^-+MnO_4^-+浓H_2SO_4加热产生的Cl_2)+1滴试剂 试剂：10ml试剂的饱和乙酸乙酯溶液中加0.5g三氯乙酸	蓝色(量少时为绿紫色)	0.1	Br_2和I_2产生黄色($Na_2S_2O_3$)
	荧光黄-溴化钾	纸	(见Br)			
Cl^-	$AgNO_3$+8-羟基喹啉	管	1滴试液+1滴2% 8-羟基喹啉溶液(在1+4HAc中)+1滴H_2O_2溶液(2份6% H_2O_2+1份稀HAc)+1细滴HNO_3，然后温热约4min，再加1滴1%$AgNO_3$	无色沉淀或浑浊	2 1：2.5×10^4	
	$K_2Cr_2O_7$-二苯氨基脲	板	将试液蒸干，残渣与少许$K_2Cr_2O_7$(固)和1滴浓H_2SO_4混和加热，将蒸气收集于1滴水中，将此液放于板上，加1%试剂的乙醇液+1滴0.5mol·$L^{-1}H_2SO_4$	红至紫色	1：1×10^4	Br^-、BrO^-、BrO_3^-、F^-、NO_2^-、NO_3^-有干扰，BrO^-和BrO_3可用苯酚除去

续表

被检离子	试　剂	反应器	主要步骤	现　象	灵敏度/μg	干　扰
Cl^-	$AgNO_3$+ HNO_3	板（黑）或离	1滴试液（HNO_3酸化）+2%$AgNO_3$	白色沉淀		Br^-、I^-、S^{2-}、$[Fe(CN)_6]^{4-}$、$[Fe(CN)_6]^{3-}$及Sn^{2+}
ClO^-	$Tl_2(SO_4)$		见BrO^-		0.5(ClO^-)	
ClO_2^-	$NiSO_4$	管	1滴0.6%$NiSO_4\cdot 7H_2O$溶液+1滴0.1mol·L^{-1}、NaOH+1滴试液，将试管加塞，在水浴中[(40～50)℃]加热数分钟	绿色物中出现黑色斑点或现蓝色	1(ClO_2^-) 1∶5×10^4	
ClO_3^-	$MnSO_4$+H_3PO_4+二苯氨基脲	埚	1滴试液与1滴试剂（饱和$MnSO_4$和85%H_3PO_4等体积混合）温热片时，冷却	深紫色，如颜色很淡，可加1滴1%二苯氨基脲的乙醇溶液	0.05(ClO_3^-) 1∶10^6	IO_4^-及BrO_3^-、ClO^-、$[Fe(CN)_6]^{3-}$、$[Fe(CN)_6]^{4-}$、IO_3^-、NO_2^-、$S_2O_8^{2-}$（与H_2SO_4+$AgNO_3$蒸发）
	二苯胺	管，纸	1滴试液和1滴浓H_2SO_4在沸水浴中加热，在试管口覆一浸过新配的试剂溶液滤纸片 试剂：加约0.5g固体三氯乙酸于10ml二苯胺的饱和乙酸乙酯溶液中	绿色斑（数分钟内）	3(ClO_3^-)	
ClO_4^-	亮绿	离	1滴试液与1滴亮绿稀溶液混合，用4滴苯萃取	苯层蓝绿色	1(ClO_4^-) 1∶5×10^4	ReO_4^-，长链烷基硫酸酯，磺酸脂和长链烷基芳基磺酸酯，以及强氧化剂如CrO_4^{2-}、NO_3^-、NO_2^-
	亚甲基蓝+Zn^{2+}	板或管	1滴试液+0.5ml试剂（0.2%亚甲基蓝于50%$ZnSO_4\cdot 7H_2O$的水溶液中）	紫色	1∶10^4	$S_2O_3^{2-}$，强氧化剂
CN^-	CuS	纸	将滤纸片浸于0.1%氨性$CuSO_4$溶液，干燥，临用前在H_2S气氛中放片刻使滤纸显均匀的棕色，加1滴试液	白色痕迹或环（棕色退去）	1.25 1∶4×10^4	
	钯-丁二肟+镍-铵盐	板	1滴碱性试液+1滴碱性钯-丁二肟液+1滴镍-铵盐溶液 钯-丁二肟：酸性的$PdCl_2$溶液用丁二肟沉淀后，充分洗涤，将此极纯的Pd-丁二肟与3 mol·L^{-1}KOH共摇，滤去不溶物，镍-铵盐液：0.25mol·L^{-1}氯化镍溶液用NH_4Cl饱和	红色沉淀或粉红色液	0.25(CN^-) 1∶2×10^5	
CO_3^{2-}	Na_2CO_3+酚酞	管	(1～2)滴试液（或少许固体试样）+3滴1mol·$L^{-1}H_2SO_4$，收集气体于试剂溶液中（1ml 0.05mol·L^{-1} Na_2CO_3+2ml 0.5%酚酞与10ml水的混合液）。同时做空白试验	红色消失	4(在2滴试液中)	Ac^-、CN^-（Ag^+）、F^-($ZrCl_4$)、NO_2^-（苯胺-HCl），S^{2-}、SO_3^{2-}、$S_2O_3^{2-}$（最后3种离子可加H_2O_2消除干扰）
	亚铁氰化铀酰	板	1滴试液+1滴试剂溶液			

续表

被检离子	试　剂	反应器	主要步骤	现　象	灵敏度/μg	干　扰
CO_3^{2-}			试剂：极稀的乙酸铀酰溶液用数滴亚铁氰化钾溶液处理，得棕色溶液	暗棕色退去	0.4	PO_4^{3-}
CrO_4^{2-}和$Cr_2O_7^{2-}$	见表 6-8					
F^-	锆-茜素①	板	1滴试液＋1滴0.1%HCl＋1滴试剂 试剂：等体积0.17%茜素S和0.87% $Zr(NO_3)_2$溶液混和，并用水稀释5倍	粉红色退至黄色	0.1	Ce^{4+}、VO^{3-}、Al^{3+}、Ce^{3+}、Be^{2+}、Th^{4+}、S^{2-}、大量SO_4^{2-}和硅酸盐
	浓 H_2SO_4	管	将少许$K_2Cr_2O_7$粉末溶于(1～1.5)ml浓H_2SO_4中(在细口试管中)，将此热的混合液充分洗涤试管壁以洗净所有油脂，待洗净后，放数颗固体试样或1滴试液，温热	当转动试管时，H_2SO_4沿未湿润的部分流动不均匀	0.5 1∶1×10⁵	
	Ce^{3+}-或La^{3+}-茜素络合宗	管	1滴试液与1滴0.001mol·L⁻¹茜素络合宗溶液(用NaAc-HAc缓冲至pH4.3)混合，然后在搅拌下加1滴0.001mol·L⁻¹ $Ce(NO_3)_3$〔如用0.001mol·L⁻¹$La(NO_3)_3$代$Ce(NO_3)_3$茜素络合宗溶液须缓冲至pH5.4〕	淡紫色至蓝色	0.2 1∶1.8×10⁶	
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	还原酚酞	纸或板	1滴中性或微酸性试液＋1滴试剂 试剂：2g酚酞，10g氢氧化钠，5g锌粉和20ml水回流2h，冷却后过滤，滤纸应为无色，用水稀释至50ml，溶液须贮于暗处，必要时加数颗金属锌以使退色	红色或粉红色	0.5 ($K_3[Fe(CN)_6]$) 1∶10⁵	氧化剂
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	乙酸铀酰	板或纸	1滴试液和1滴1mol·L⁻¹乙酸铀酰溶液，放在点滴板上，或将1滴试液放于浸过乙酸铀酰溶液的滤纸上	棕色沉淀或棕色环	点滴板上1 ($K_4[Fe(CN)_6]$) 1∶5×10⁴ 纸上 0.5 ($K_4[Fe(CN)_6]$) 1∶1×10⁵	
	$FeCl_3$	板	1滴试液(HCl性)＋1滴1%$FeCl_3$	蓝色沉淀	1.3 ($K_4[Fe(CN)_6]$)	I^-、SCN^-(两者用5%、$Na_2S_2O_3$消除)；S^{2-}和CrO_4^{2-}等还原剂和氧化剂
		纸	滤纸片浸以1% $FeCl_3$＋1滴试液(HCl性)	蓝色斑	0.07 ($K_4[Fe(CN)_6]$)	$[Fe(CN)_6]^{3-}$及上述在点滴板上反应的干扰离子

续表

被检离子	试　剂	反应器	主要步骤	现　象	灵敏度/μg	干　扰
I^-	氯胺T和*N*,*N*-四甲基邻联甲苯胺①	板	1滴试液(中性)+1滴*N*,*N*-四甲基邻联甲苯胺+1滴0.04%氯胺T 试剂：将数毫升$1mol\cdot L^{-1}$乙酸与过量纯*N*,*N*-四甲基邻联甲苯胺在水浴上温热，并不时搅拌，趁热将悬浮液过滤	蓝色溶液	0.0005	Au^{3+}、Br^-、Hg^{2+}、CN^-、SCN^-
	$AgNO_3$+HNO_3	离	1滴试液(HNO_3酸化)+1滴2%$AgNO_3$	黄色沉淀		Br^-、S^{2-}、$[Fe(CN)_6]^{4-}$、$[Fe(CN)_6]^{3-}$、Sn^{2+}
	KNO_2-淀粉	纸	取浸有淀粉溶液的滤纸条上，顺次加$2mol\cdot L^{-1}HAc$，试液和$0.1mol\cdot L^{-1}KNO_2$各1滴	蓝色斑或环	0.025 1∶2×10^6	CN^-(酸化，加热)大量蛋白质，间苯二酚
		板	1滴试液(酸性)+1滴淀粉液+1滴1% KNO_2	蓝色	2.5	CN^-(H^+，加热)
	Ce^{4+}-Na_3AsO_3	板	1滴试液+1滴$0.03mol\cdot L^{-1}Na_3AsO_3$(中性或微酸性)+1滴$0.02mol\cdot L^{-1}$硫酸铵铈(在$1mol\cdot L^{-1}$ H_2SO_4中)溶液	黄色逐渐退去(退色速率随I^-量而异，小量时约需30min)	0.5(KI) 1∶1×10^6	有色的金属离子、Hg^{2+}、Ag^+、Mn^{2+}、Ba^{2+}、Sr^{2+}、Os^{4+}和CN^-
IO^-	Tl_2SO_4		见BrO^-			
$IO^-(I_2)$	淀粉	板	1滴试液+1滴淀粉液	蓝色	0.3	Br_2，CN^-($NaHCO_3$加热)，Cl_2
IO_3^-	KSCN+淀粉	纸	1滴5%KSCN溶液于淀粉纸上+1滴酸性试液	蓝色斑	4($NaIO_3$) 1∶1.2×10^4	
	对氨基苯酚		1滴试液+1滴5%盐酸对氨基苯酚溶液	在数分钟内显紫色	0.5	IO_4^-
	连苯三酚	纸	在试纸上滴1滴试液 试纸：将滤纸条先浸于草酸中，干燥后，再浸于连苯三酚的丙酮溶液中	粉红至红色	0.25 ($NaIO_3$) 1∶2×10^5	I_2、CrO_4^{2-}、$S_2O_8^{2-}$、NO_3^-、BrO_3^-
IO_4^-	$MnSO_4$+H_3PO_4	埚	1滴试液+1滴试剂(由饱和$MnSO_4$溶液和浓H_3PO_4以1∶1体积配成的混合液)温热片刻，冷却	深紫色(微量时，可加1滴1%二苯氨基脲的乙醇溶液以助显色)	5 1∶1×10^4	$S_2O_8^{2-}$(H_2SO_4+$AgNO_3$蒸发)，ClO_3^-
	$CuSO_4$+$MnCl_2$+NaOBr	管	1滴试液+1滴$CuSO_4$-$MnCl_2$溶液+1滴NaOBr，在沸水浴中加热。同时做空白试验 试剂： (1) Cu^{2+}-Mn^{2+}溶液：100ml 0.04%$MnSO_4\cdot H_2O$溶液中加1滴4% $CuSO_4\cdot5H_2O$溶液 (2) NaOBr：溴溶于$2mol\cdot L^{-1}NaOH$溶液中(临用时新配)	溶液为无色或微黄色(而空白在数分钟内为高锰酸盐的紫红色)	0.5 (HIO_4) 1∶1×10^5	TeO_4^{2-}
MnO_4^{2-}	见表6-8					
NO_3^-	变色酸①	板	1滴试液+1滴试剂(0.05%在浓硫酸中)，必要时再加1滴浓硫酸	黄色溶液	0.2	BrO_3^-、ClO_3^-、IO_3^-、Ti^{4+}、I^-、Fe^{3+}及大量Br^-，I^-降低灵敏度

续表

被检离子	试　剂	反应器	主要步骤	现　象	灵敏度/μg	干　扰
NO_3^-	二苯氨基脲[①]	板	1滴试液+(1～2)mg叠氮化钠(NaN_3)+2滴6mol·$L^{-1}H_2SO_4$+(2～3)mgNa_2SO_3+2滴6mol·$L^{-1}H_2SO_4$，充分搅拌后，再加5滴试剂 试剂：溶解250mg NH_4Cl于90ml水中，加入250mg试剂(溶于100ml浓硫酸中)，冷却后，用浓H_2SO_4稀释至250ml	蓝色溶液	0.06	Sb^{5+}，CrO_4^{2-}，ClO_3^-，ClO_4^-，$[Fe(CN)_6]^{3-}$，H_2O_2，SeO_3^{2-}，SeO_4^{2-}，TeO_3^{2-}，TeO_4^{2-}，I^-，IO_3^-，H_2O_2
	$FeSO_4+H_2SO_4$(棕色环试验)	板	1滴试液+1粒$FeSO_4$+1滴浓H_2SO_4(沿容器边放入)	沿$FeSO_4$晶体出现棕色环	2.5 (HNO_3) 1∶2×10^4	I^-和Br^-($AgNO_3$)、NO_2^-、CN^-、$[Fe(CN)_6]^{4-}$、SCN^-、CrO_4^{2-}、SO_3^{2-}、$S_2O_3^{2-}$、IO_3^-、WO_4^{2-}、MnO_4^{2-}
	二苯胺(或二苯联苯胺)	板	约0.5ml强酸性(H_2SO_4)二苯胺或二苯联苯胺溶液+1滴试液 试剂：将数颗二苯胺或二苯联苯胺试剂用浓H_2SO_4覆盖后，加少许水，待完全溶解后再加些H_2SO_4。10ml新配的试剂溶液至少含1mg二苯胺或二苯联苯胺	蓝色环	二苯胺0.5 (HNO_3) 1∶1×10^5 二苯联苯胺 0.07(HNO_3) 1∶7×10^5	NO_2^-，MoO_4^{2-}，过氧化物，金属的高价氧化物，Sb^{5+}，Fe^{3+}。碱金属卤化物、ClO_4^-、IO_4^-、MnO_4^-、$S_2O_8^{2-}$、过氧化物、和$[Fe(CN)_6]^{3-}$的干扰，可将1滴弱碱性试液蒸发至干，将残渣灼烧至(400～500)℃(分解后，再检NO_3^-，但NO_2^-仍干扰)
	Zn+对氨基苯磺酸+α-萘胺	板	1滴中性或乙酸性溶液+1滴1%对氨基苯磺酸的30%乙酸溶液+1滴α-萘胺的乙酸溶液+数mg锌粉 试剂 (1)对氨基苯磺酸：1g试剂在温热下溶于100ml 30%乙酸中 (2)α-萘胺：将0.03g试剂于70ml水中，煮沸，将无色清液与蓝-紫色残渣分出，与30ml冰醋酸混合 (3)无NO_2^-和NO_3^-锌粉：将锌粉与稀乙酸混合后在水浴上加热1h，冷却后，倾出液体，将锌粉再与稀乙酸共同搅拌，过滤，用水洗，干燥	红色	0.05 (HNO_3) 1∶1×10^5	NO_2^-(NaN_3)
NO_2^-	对氨基苯磺酸+N-(萘基)乙二胺[①]	板	1滴试液+1滴试剂 试剂：溶解0.02gN-(萘基)乙二胺盐酸盐和5g对氨基苯磺酸于含140mg冰醋酸的1L水中	粉红	0.00005	Au^{3+}，Ce^{4+}

续表

被检离子	试　剂	反应器	主要步骤	现　象	灵敏度/μg	干　扰
NO_2^-	对氨基苯磺酸+α-萘胺	板	1滴中性或乙酸性溶液+1滴氨基苯磺酸的乙酸溶液+1滴α-萘胺的乙酸溶液 试剂：见NO_3^-	红色	0.01 (HNO_2) 1∶5×10⁶	
	1,8-萘二胺	埚	1滴试液+1滴试剂 试剂：0.1%试剂于10%乙酸中	橙红色沉淀或液(必要时温热)	0.1 (HNO_2) 1∶5×10⁵	SeO_3^{2-}
	I^-+淀粉	纸	于含淀粉的滤纸(预先用稀碘液试之，应不现蓝色)上顺次放2mol·L^{-1} HAc，试液和0.1mol·L^{-1}KI各1滴	蓝色斑或环	0.005 (HNO_2) 1∶10⁷	能使I^-氧化成I_2的氧化剂
	$FeSO_4$+HAc	板	参见NO_3^-的棕色环试验，但以HAc代H_2SO_4		2(HNO_2)	
Ac^-	$La(NO_3)_2+I_2$	板	1滴试液+1滴5% $La(NO_3)_3$+1滴0.005mol·L^{-1} I_2(KI中)+1滴1mol·L^{-1} NH_3水	蓝色	15	丙酸盐，以及能与La^{3+}产生沉淀的阴离子如PO_4^{3-}、$C_2O_4^{2-}$、F^-、BO_2^-、SO_4^{2-}、S^{2-}等和被氨水沉淀的阳离子；上述阳离子可加0.25mol·$L^{-1}$$Ba(NO_3)_2$使沉淀除去
PO_4^{3-}	钼酸邻联(二)茴香胺①	板	1滴试液+1滴试剂+1滴85%水合肼 试剂：溶解2.5g Na_2MoO_4·$2H_2O$于20ml(1+3)盐酸中，加0.125g邻联(二)茴香胺(溶于2ml乙酸中)，混和物放置至少12h，然后过滤或倾注以分出可能生成的沉淀	加入试剂时生成棕色沉淀，加水合肼后变为蓝色溶液	1	SiO_3^{2-}，(F^-)，GeO_3^{2-}，S^{2-}
	Na_2MoO_4+喹啉	纸	在试纸上放1滴氧化过的试液 试纸：10gNa_2MoO_4溶于25ml水和10ml浓HNO_3的混合液中，另取1.4ml喹啉溶于6ml浓HNO_3，7ml浓HCl和15ml水的混合液中，将上面两种溶液在搅拌下混合，并加60ml水，过滤，滤液至少可稳定4星期，将滤纸用此液润湿，在(60～70)℃干燥	亮黄色斑	1(P) 1∶5×10⁴	
	$(NH_4)_2MoO_4$+甲基紫	纸	滴1滴试液于滤纸上，干后，喷以1%甲基紫溶液，30s后，再喷$(NH_4)_2MoO_4$溶液(12g $(NH_4)_2MoO_4$于150ml水中，用35ml 10 mol·L^{-1}HCl酸化)	蓝色斑	0.1 (PO_4^{3-}) 1∶5×10⁵	

续表

被检离子	试　剂	反应器	主要步骤	现　象	灵敏度/μg	干　扰
焦磷酸盐或多磷酸盐	$Fe(ClO_4)_3+NH_4SCN$	纸	滴1滴试液于滤纸上，喷以新配的0.02% $Fe(ClO_4)_3$ 和 1.32mol·L^{-1} NH_4SCN 的溶液的混合液	粉红背景中有白色斑	含30μgP的焦磷酸盐或多磷酸盐或它们的酯和酰胺	
ReO_4^-	见表6-8					
S^{2-}	叠氮化钠-碘①	皿	1滴试液+1滴试剂（3gNaN_3溶于100ml 0.05mol·$L^{-1}$$I_2$中）同时做空白试验	立即有小气泡产生	2.5	SCN^-，$S_2O_3^{2-}$，Se^{2-}，Te^{2-}，硫脲
	对氨基二甲苯胺①	板	1滴试液+1滴(1+3) HCl + 1滴0.03mol·$L^{-1}$$FeCl_3$+1滴试剂，搅动	亚甲基蓝的蓝色	0.5	NO_2^-，$S_2O_3^{2-}$，I^-，$[Fe(CN)_6]^{4-}$，$[Fe(CN)_6]^{3-}$ SCN^-
	$Na_2[Fe(CN)_5NO]$	板	1滴碱性溶液+1滴1%试剂（H_2S无反应）	紫红红色	1 (Na_2S) 1∶5×10^4	选择性好
SCN^-	$FeCl_3$①	纸	1滴浓HCl+1滴试液+1滴2%$FeCl_3$	红色斑，溶于过量HCl	0.5	$C_2O_4^{2-}$、F^-、IO_3^-、柠檬酸盐、PO_4^{3-}、酒石酸盐（以上均可加过量试剂除去）$[Fe(CN)_6]^{3-}$、$[Fe(CN)_6]^{4-}$ $(CdSO_4)I^-$、NO_3^-
	Co^{2+}+丙酮	埚	1滴酸性试液与1小滴（约0.02ml）1% $CoSO_4$溶液混合，蒸干，加丙酮数滴	蓝绿至绿色（如无SCN^-存在，则加丙酮后红紫色残渣的颜色退去）	6	NO_2^-及大量I^-、Br^-、Cl^-、$S_2O_3^{2-}$、Ac^-
SeO_3^{2-}和SeO_4^{2-}	见表6-8					
SO_3^{2-}，SO_2	$Na_2[Fe(CN)_3NO]$+$ZnSO_4$+$K_4[Fe(CN)_6]$	管	1滴0.25mol·L^{-1} $K_4Fe(CN)_6$+1滴冷的饱和$ZnSO_4$（或$Zn(NO_3)_2$）溶液和1滴1%$Na_2[Fe(CN)_5NO]$溶液，然后加1滴中性试液	白色沉淀转变为红色	3.2 (Na_2SO_3) 1∶1.6×10^4	S^{2-}在碱性溶液中显紫色
	孔雀绿①	板	1滴中性试液+1滴0.002%试剂	绿色退去	0.5	Ag^+，Au^{3+}，Ba^{2+}，Hg_2^{2+} Hg^{2+}，Cr^{3+}，Pd^{2+}，Pt^{4+}，Pb^{2+}，Zn^{2+}，Cd^{2+}使灵敏度降低（Ag^+，Au^{3+}，Hg^{2+}，Cr^{3+}的干扰，可加CN^-消除）
SO_4^{2-}	$Ba(NO_3)_2$+玫瑰红酸钠+$AgNO_3$	纸	1滴试液（HAc性）+1滴0.1%$Ba(NO_3)_2$+1%玫瑰红酸钠+0.5%$AgNO_3$	紫色	0.5 (Na_2SO_4) 1∶10^5	
	$BaCl_2+KMnO_4$	管	1滴试液+1滴1% $KMnO_4$ + 1滴1% $BaCl_2$，加H_2O_2或草酸，使溶液退色	深紫色沉淀	3	CN^-、CNO^-、ClO^-(HAc)，$[Fe(CN)_6]^{4-}$，$[Fe(CN)_6]^{3-}$，SCN^-
	$BaCO_3$	埚	1滴中性试液和1滴$BaCO_3$悬浮液混合，蒸发至干，加1滴1%酚酞（在1+1乙醇中）。同时做空白试验	粉红或红色	5 (Na_2SO_4) 1∶1×10^4	SiF^{4-}

续表

被检离子	试剂	反应器	主要步骤	现象	灵敏度/μg	干扰
SO_4^{2-}	偶氮磺Ⅲ	纸	取1滴酸性试液(约1mol·L^{-1}HCl)于试纸上 试纸:将滤纸吸上极稀的试剂水溶液,干后,喷以0.01%$BaCl_2$溶液,将此蓝绿色滤纸用蒸馏水洗过后,干燥	蓝绿色	0.1 1:5×10^5	
	$Ba(NO_3)_2$+HCl	管	取3滴试液,用3mol·L^{-1}HCl酸化,再多加1滴,加0.5mol·L^{-1}试剂2滴	白色沉淀		
$S_2O_3^{2-}$	$(NH_4)_2MoO_4$	板	1滴试液+数mg $(NH_4)_2MoO_4$(在5% H_2SO_4中)溶液	蓝色	0.1 ($Na_2S_2O_3$)	S^{2-}(Cd^{2+})
	$AgNO_3$	离	1滴试液(中性)+1滴2%$AgNO_3$	黄→棕→黑色沉淀		S^{2-}
	NaN_3-I_2		(见"S^{2-}")			
$S_2O_8^{2-}$	$Ni(OH)_2$	板	1滴试液+1滴1mol·L^{-1} NaOH+1滴1%$NiSO_4$·$6H_2O$	黑或灰色沉淀	2.5 ($K_2S_2O_8$) 1:2×10^4	H_2O_2(NaOH+$AgNO_3$)
SiO_3^{2-}	$(NH_4)_2MoO_4$+$SnCl_2$	板	将固体试样与NaF(固)及(2~3)滴浓H_2SO_4放在铂坩埚中共热,收集SiF_4于新配的2mol·L^{-1}NaOH中,加2滴10%$(NH_4)_2MoO_4$,用4mol·L^{-1}HAc酸化,加3滴5%$SnCl_2$(2.5mol·L^{-1} HCl中),然后用过量的NaOH溶液(新配)溶解$Sn(OH)_2$	蓝色	1:10^4	无H_3BO_3时为特效(可将试样与甲醇加热以除去H_3BO_3)
TeO_3^{2-}	$SnCl_2$+NaOH	离,板	离:在试液中加过量Na_2CO_3,过滤或离心 板:1滴清液加1滴5%$SnCl_2$(5g$SnCl_2$+5ml浓HCl.稀释至100ml)+1滴25% NaOH	黑色沉淀或灰色液	0.6 1:4.1×10^4	Ag^+,As^{3+},Bi^{3+},Cu^{2+},Hg_2^{2+},Hg^{2+},Sb^{3+},Sn^{4+},MoO_4^{2-}(Na_2CO_3处理后上述离子的干扰可避免)
TeO_4^{2-}	$CuSO_4$+$K_2S_2O_8$	管	1滴$CuSO_4$(1+50000)+1滴NaOH+1滴试液(碱性)+少许固体$K_2S_2O_8$或$Na_2S_2O_8$,煮沸	黄色	0.5 ($HTeO_4$) 1:10^5	
	$CuSO_4$+Mn^{2+}+NaBrO	管	1滴试液+1滴Cu^{2+}-Mn^{2+}液+1滴NaBrO在沸水浴中加热数分钟。同时做空白试验。 Cu^{2+}-Mn^{2+}液:在100ml 0.4%$MnCl_2$·$4H_2O$溶液中,加1滴4%$CuSO_4$·$5H_2O$溶液 NaBrO:Br_2在2mol·L^{-1}NaOH中的溶液(新配)	无色或微黄色(空白为紫红色)	0.2 1:2.5×10^5	

续表

被检离子	试　剂	反应器	主要步骤	现　象	灵敏度/μg	干　扰
TeO_3^{2-}，TeO_4^{2-}	$FeSO_4+H_3PO_4$	埚	1滴试液+1滴10% $FeSO_4$+1滴浓H_3PO_4，温热，如试液含SeO_3^{2-}，将加$FeSO_4$后产生的沉淀滤去，取1滴滤液与1滴浓H_3PO_4混合，加热	黑色沉淀	0.5 1∶10^5	

① 同表6-8注①。

参 考 文 献

1 G. J. Leigh, Editor. Nomenclature of Inorganic Chemistry. Blackwells Scientific Publications, Oxford, 1990

2 Chemical and Engineering News, 1985, 63(5): 27

3 IUPAC 1991, 63(7): 975

4 R. Ferrus and M. R. Egea. Anal. Chim. Acta, 1994, 287: 119

5 林树昌，郭金雪，耿秀编．定性分析化学．北京：北京师范大学出版社，1984

第七章　有机定性分析

第一节　概　　述

本章重点放在化学鉴定法上，至于物理常数的测定，请参阅本手册的有关章节。

若要确定一个新的化合物，则除了一般的鉴定步骤外，还需配合进行元素和官能团的定量分析，以及进行红外光谱、紫外光谱、核磁共振、质谱等仪器分析。有时还需采用降解和合成等步骤来加以验证。

鉴定有机化合物的一般系统步骤见表 7-1。但可根据具体试样灵活运用。最后，必须查阅有关文献记录，与所测数据进行对照，推测未知样品可能是哪几种化合物。

表 7-1　鉴定有机化合物的系统步骤

步　　骤	简　要　内　容
1. 初步试验	试样物理状态的审查，颜色与气味的审查，灼烧试验和物理常数（熔点或沸点，折光率，相对密度等）的测定，元素定性分析
2. 官能团检验	
3. 衍生物制备	制备试样的一种或几种合适的衍生物并测定它们的物理常数（熔点等），再将所测数据与第 4 步由文献中查到的各种可能的化合物的相应衍生物的这些数值作比较

第二节　初步试验

一、初步审查

1. 观察物态

2. 颜色

大多数有机化合物在日光下是无色的，有颜色的原因一种是：有机化合物分子中有生色基团存在　常见的含生色基团的化合物有：仅含碳与氢的有多烯烃；含碳、氢、氧的有醌，酞；含氮的有取代苯胺，取代甲苯胺，取代多环胺，取代肼，硝基，亚硝基，或氨基酚，偶氮，或重氮化合物，苦味酸化合物，脒，脎等。若干含卤的硝基烃也有颜色。

另一种是固体物料的颜色　在溶解后可以清楚观察出来，例如，固体物料溶解后如为黄色，且持久不退，表示为硝基、亚硝基、偶氮化合物，醌类，醌亚胺类，邻二酮类，芳族多羟酮类，某些硫酮化合物类，染料等。如为红、蓝、黄或绿色，则表明含有某些染料或某些有机金属化合物。

此外，有机化合物有颜色，也可能是：

①含有杂质　因此在蒸馏有色溶液时应注意颜色的改变。

②见光或接触空气而变颜色　因此须注意样品来源、保存时间和保藏时是否见光或漏气。

部分有机化合物的颜色见表 7-2。

表 7-2　有机化合物的颜色

颜　　色	可　能　的　化　合　物
黄　色	硝基化合物(分子无其他取代基时,有时仅显很淡的黄色) 亚硝基化合物 　固体:通常为很淡的黄色,或无色,但也有一些为黄色,棕色或绿色的 　液体物料或其溶液(有的为无色) 偶氮化合物(也有红色,橙色,棕色或紫色的) 氧化偶氮物(也有橙黄色的) 醌(有淡黄色,棕色或红色的) 新蒸馏出来的苯胺(通常为棕色) 醌亚胺类 邻二酮类 芳族多羟酮类 某些含硫羰基(> C=S)的化合物
红　色	某些偶氮化合物(也有黄色,橙色,棕色或紫色的) 某些醌(例如邻位的醌) 在空气中露置较久的苯酚
棕　色	某些偶氮化合物(多为黄色,也有红色或紫色的) 苯胺(新蒸馏出来的为淡黄色)
绿色或蓝色	液体的C-亚硝基化合物或其溶液 某些固体的亚硝基化合物,例如 N,N-二甲基对亚硝基苯胺为深绿色
紫　色	某些偶氮化合物

3. 气味

气味试验：在小坩埚内用极小量试样，加热到(100～150)℃试验最适当；如为无毒试样，可将固体试样几毫克或将液体 1 滴抹在手掌上试验。检验溶液时，最有效和方便的方法是置(1～2)滴试液于滤纸上，任其蒸发。表 7-3 列举了一些有特征气味的化合物类型。

表 7-3　若干有机化合物气味的分类

特征气味	典型化合物示例	特征气味	典型化合物示例
醚香	乙酸乙酯,乙酸戊酯,乙醇,丙酮	香草香	香草醛,对甲氧基苯甲醛
芳香		麝香	三硝基异丁基甲苯,麝香精,麝香酮
苦杏仁香	硝基苯,苯甲醛,苯甲腈	蒜臭	二硫醚
樟脑香	樟脑,百里香酚,黄樟素,丁(子)香酚,香芹酚	二甲胂臭	四甲二胂,三甲胺
柠檬香	柠檬醛,乙酸沉香酯	焦臭	异丁醇,苯胺,枯胺,苯,甲酚,愈疮木酚
香脂		腐臭	戊酸,已酸,甲基庚基甲酮,甲基壬基甲酮
花香	邻氨基苯甲酸甲酯,萜品醇,香茅醇	麻醉味	吡啶,蒲勒酮(胡薄荷酮)
百合香	胡椒醛,肉桂醇	粪臭	粪臭素(3-甲基吲哚),吲哚

二、灼烧和热解试验

1. 灼烧试验

取(1～2)mg 物质放在一瓷坩埚盖上，或放在一只小蒸发皿内，用小火焰加热，应注意有无由于硝基、亚硝基、偶氮化合物或叠氮化合物的存在而发生爆炸或爆裂情况。有时将火焰直接对着试样上部，使它在气化前即被灼烧。如果物质碳化，就应增大火焰，最后将试样强烈灼烧。如果有残渣余留，应将它灼烧到几乎为白色。

灼烧试验的某些特征见表 7-4。

表 7-4 某些有机化合物灼烧时的特征

火焰及其他特征	可能的化合物
有烟的火焰	芳香族化合物或不饱和烃，及卤代物
几乎无烟火焰	低级脂肪族化合物
带蓝色火焰	含氧化合物
一般情况下不燃烧，当将加热火焰直接与试样接触进行灼烧时，瞬间使灯焰发烟	多元卤代物
灼烧时发出特别焦味	糖类和朊类

2. 挥发物试验

将约（1～2）mg 的试样放在小试管（4cm×5cm）中，试管口盖以适当润湿的试纸一小片，在管的底部用微焰加热，直至明显的烧焦开始，看试纸上的变化来检定分解产物（见表 7-5）。

表 7-5 挥发物的试验

试验	分解产物	可能的化合物举例	备注
(1) 刚果红试纸变蓝 刚果红试纸变蓝同时产生 HCl	挥发的酸类	尿酸，*p*,*p*'-二氨苯基砜 有机碱的盐酸盐	
(2) 酚酞试纸变红，如同时使奈氏试剂变红棕色	挥发的碱类 氨	硫脲，糖精，联苯胺，酰胺，苯脒(铵盐)	
(3) 乙酸铜-乙酸联苯胺试纸变蓝[①]	氰化物气体	很多有机含氮化合物(如硫脲，尿酸，罗丹明 B，巴比土酸，丁二肟，碳酸胍，8-羟基喹啉，6-硝基喹啉，黄蝶呤)	
(4) 氰化钾-8-羟基喹啉试纸变红[②]	氰	多种胍及胍的开链和环状衍生物，尿酸及膘呤衍生物，蝶呤，丁二肟，糖偶酰二肟	8-羟基喹啉试纸：将滤纸条浸于10%8-羟基喹啉的醚溶液，取出，在空气中干燥
(5) 磷钼酸试纸变蓝	还原性蒸气	甲醛、苯酚，苯胺、硫脲，抗坏血酸，糖精，罗丹明 B，葡萄糖，联苯胺，胱氨酸，碳酸胍	磷钼酸试纸：将滤纸条浸过 5%磷钼酸水溶液即成
(6) 乙酸铅试纸变黑	硫化氢	硫脲，亚硝基 R 盐，糖精，胱氨酸，对氨基苯磺酸，磺基水杨酸，(碱性)亚甲蓝	对不挥发的含硫有机化合物，可加 20%甲酸钠溶液 1 滴一起蒸发
(7) 吗啉-亚硝酰铁氰化钠试纸变蓝	乙醛	(a) 含 OC_2H_5—，NC_2H_5—，OCH_2CH_2O—，NCH_2CH_2N—，NCH_2CH_2O—基团的化合物 (b) 乙酸及甲酸的碱金属盐或碱土金属盐的混合物	吗啉-亚硝酰铁氰化钠试纸：同体积的 20%吗啉水溶液与 5%亚硝酰铁氰化钠水溶液新配成的混合物滴在滤纸上而成
(8) 对二甲氨基苯甲醛试纸显黄色斑点	苯胺	很多苯胺衍生物如乙酰替苯胺，苯酰替苯胺，肼撑苯，苯肼	对二甲氨基苯甲醛试纸：1 滴对二甲氨基苯甲醛的饱和苯溶液滴在滤纸上而成
(9) 格里斯氏(Griess)试纸变红	亚硝酸	(a) 兼含 N 和 O 基团的有机化合物(如硝基化合物，亚硝基化合物，肟类，氧肟酸类，硝胺类，氧化偶氮化合物，胺的氧化物) (b) 亚硝胺类和碳水化合物类，柠檬酸，酒石酸等混合物	格里斯氏(Griess)试纸：将 1%对氨基苯磺酸在 30%乙酸中的溶液及 0.1%α-萘胺在 30%乙酸中的溶液，在使用前等体积混合成格里斯氏试剂，滴在滤片上使润湿

续表

试 验	分解产物	可能的化合物举例	备 注
(10) 2,6-二氯苯醌-4-氯亚胺试纸变黄棕色,移在浓氨气上转变为蓝色	酚类	环核或支链含有氧原子的芳香族化合物(如苯甲酸、萘甲酸、扁桃酸,邻硝基苯甲酸,苯肼酸,间硝基苯肼酸,乙酰替苯胺,苯酰替苯胺,苯醌,蒽醌苯乙酸,乙酰苯等)	2,6-二氯苯醌-4-氯亚胺试纸:将滤纸条浸过试剂的饱和苯溶液

① 乙酸铜-乙酸联苯胺溶液的配制:a. 2.86g 乙酸铜溶于 1L 水中;b. 室温下乙酸联苯胺饱和溶液 675ml,加水 525ml。a、b 两液分别储于密闭的暗色瓶中,临用时按需要等体积混合,即为所需制剂溶液。本试验可按下法进行:在一小试管中,放试液 1 滴或固体试样少许,加稀硫酸(1～2)滴(必要时加一些锌粒或较多的稀硫酸),试管口覆以一小片曾经试剂湿润过的滤纸,视产生的氰化氢量的多少,试纸上出现深浅不等的蓝色。此试验也可检出氰,因$(CN)_2+H_2O=HCN+HCHO$,若热解产生氰的物质有干扰;如有被酸或热解作用分解而产生硫化氢的物质有干扰,因 H_2S 与试剂反应生成硫化铜而有干扰。

② 试法:取干试样一小粒,放于一小试管中,试管口覆以曾用 25%氰化钾溶液 1 滴润湿过的 8-羟基喹啉试纸,将试管在微焰上加热时,在黄色试纸上将出现或深或浅的红色圆斑。

3. 灼烧后余留残渣检验

表 7-6 灼烧后余留残渣的观察

现 象	可 能 的 结 论
无残渣	纯粹有机化合物及有机汞,砷或锑化合物和铵盐
燃烧完后很快留下白色残渣	主要是碱金属或碱土金属的碳酸盐或氧化物
如碳与煤膏状产物迅速消失	表示含富氧、氢的物料
如碳持久难化	含有金属元素的有机化合物
(1) 原样不含氮、硫或卤素	羧酸的金属盐,醇或酚的金属衍生物
(2) 原样含氮	酰胺,酰亚胺,氨基酸,硝基酸,硝基酚的金属盐
(3) 原样含硫	磺酸,亚磺酸,硫酸氢烷基酯的金属盐或硫醇,硫酚的金属衍生物
(4) 原样含卤素	含卤酸的盐或含卤代酚的衍生物

表 7-7 灼烧残渣在水和乙酸中的溶解情况

羧酸、酚类、硝基化合物及肟类和下列金属(铵)的盐	灼烧残渣		
	组 成	溶解情况①	
		水	稀乙酸
碱金属(包括铊)	碳酸盐	+	+
碱土金属	碳酸盐与(氧化物)	−	+
其他 2 价金属	碳酸盐与氧化物	(+)	+
铝与其他 3 价和 4 价金属	氧化物	−	+
贵金属	金属	−	−
汞与铵	(无残渣)	−	−
磺酸与硫醇的下列金属盐			
碱金属(包括铊)	硫酸盐	+	+
碱土金属	硫酸盐	−或±	−或±
其他 2 价金属	硫酸盐	+	+
3 价和 4 价金属	碱性硫酸盐	−	±
汞与铵	(无残渣)		

① 符号:+——溶解;-——不溶解;(+)——溶解不显著;±——有时可溶,有时因燃烧条件不同而不溶。

三、高锰酸钾、溴、三氯化铁及碘仿试验

表 7-8 至表 7-11 列出了有机化合物与高锰酸钾、溴-四氯化碳、三氯化铁及碘仿反应试剂所发生的一些特殊的反应，根据试验结果，推测未知样品可能是哪一类化合物，为进一步试验提供有价值的信息。

表 7-8　高锰酸钾试验与溴-四氯化碳试验结果比较

化合物类型	高锰酸钾试验	溴-四氯化碳试验		化合物类型	高锰酸钾试验	溴-四氯化碳试验	
		加成反应	取代反应			加成反应	取代反应
烯烃与炔烃	+	+		许多醛类[③]	+		+
$Ar_2C=CAr_2$ 及许多				伯醇与仲醇[④]	+		−
$ArCH=CHAr$[①]	+	−		硫　醇	+		−
酚　类	+		+	硫　醚	+		−
胺　类	+		+	硫　酚	+		+
酮　类[②]	−		+				

① 带有电负性取代基于双键两端碳原子上的烯烃，在试验条件下，反应缓慢，有时极缓慢(例如，二苯乙烯，肉桂酸)。
② 特别是甲基酮。
③ 甲醛、甲酸酯、苯甲醛与溴无显著反应。
④ 仲醇比伯醇反应更快。高级醇反应缓慢，可视为无反应。

表 7-9　不同溶剂中三氯化铁与某些有机化合物的反应[①]

化合物	乙醚	二氯二异丙醚	苯	甲醇	水	化合物	乙醚	二氯二异丙醚	苯	甲醇	水
对氨基苄胺肟	−	−	−	+	−	没食子酸	+	+	+	+	+
2-氨基-5-硝基苯酚	−	−	−	−	−	邻甲基苯基甲酮	−	−	−	−	−
邻氨基苯酚	−	+	−	+	+	2-羟基-3-甲氧基-苯甲醛	−	−	−	−	+
对氨基苯乙酰氨基肟-HCl	−	−	−	+	−	1-羟基-2-萘(甲)酸	+	+	−	+	+
对氨基水杨酸	+	−	−	+	+	3-羟基-2-萘(甲)酸	+	+	−	+	+−
苄胺肟	−	−	−	−	−	8-羟基喹啉	+	+	+	+	+
水杨酸正丁酯	−	−	−	−	−	邻硝基苯酚	−	−	−	−	−
邻苯二酚	+	+	+	+	+	水杨酸苯	−	−	−	−	−
乙酰琥珀酸二乙酯	−	−	−	+	−	5-苯基水杨酸	−	−	−	+	+
2,4-二羟基苯甲酸	−	−	−	+	+	没食子酸正丙酯	+	+	+	+	+
2,5-二羟基-1,4-苯醌	+	+	−	+	+	连苯三酚	+	+	+	+	+
						水杨醛	−	−	−	+	−
4,4,-二羟基-3,3′-二氨基苯砜	−	−	−	+	+	水杨酸	−	−	−	+	+
						磺基水杨酸	+	−	−	+	+
乙酰乙酸乙酯	−	−	−	−	−						

① 表中符号："＋"表示发生螯合反应；"－"表示不发生螯合反应；"＋－"表示可发生螯合反应，但较困难。

表 7-10　有机化合物与三氯化铁溶液的反应

化　合　物	结　构　式	与三氯化铁溶液所起的反应	附　　注
苯酚	OH	蓝色	加酸或碱溶液后，都退色
邻苯二酚	OH OH	深绿色	
对苯二酚	OH OH	蓝绿色→棕色	静置后，析出暗绿色的对苯醌合对苯二酚结晶
间苯二酚	OH OH	蓝紫色	

续表

化 合 物	结 构 式	与三氯化铁溶液所起的反应	附 注
1,2,3-苯三酚	OH OH OH	红棕色	加碳酸钠溶液后,变成紫红色。加乙酸钠溶液后,变紫色
1,2,4-苯三酚	OH OH OH	蓝绿色	
1,3,5-苯三酚	OH HO OH	蓝紫色	
1,2,3,4-苯四酚	OH OH OH OH	深蓝色	
1,2,3,5-苯四酚	OH OH HO OH	红色	
1,2,4,5-苯四酚	OH OH HO OH	无色	
1,2,3,4,5-苯五酚	OH OH HO OH OH	棕红色	加碳酸钠溶液后变成绿色
苯六酚	OH HO OH HO OH OH	紫色	
α-萘酚	OH	无色	有粉红色的沉淀
β-萘酚	OH	无色	加甲醇后变成绿色
4,4′-二羟联苯	HO— —OH	无色	
2,2′4,4′-四羟联苯	OH HO HO— —OH	蓝色	
邻甲基苯酚	OH CH_3	蓝色→绿色→棕色	

续表

化 合 物	结 构 式	与三氯化铁溶液所起的反应	附 注
对甲基苯酚	OH; CH_3	蓝色	
间甲基苯酚	OH; CH_3	蓝紫色	
对乙基苯酚	OH; C_2H_5	蓝灰色	
2,3-二甲基苯酚	OH; CH_3; CH_3	蓝色	
2,4-二甲基苯酚	OH; CH_3; CH_3	紫色	
2,5-二甲基苯酚	OH; CH_3; H_3C	无色	
3,4-二甲基苯酚	OH; CH_3; CH_3	蓝色	
3,5-二甲基苯酚	OH; H_3C; CH_3	无色	
2,4,6-三甲基苯酚	OH; H_3C; CH_3; CH_3	无色	
对烯丙基苯酚	OH; $CH_2—CH═CH_2$	蓝白色的浑浊	
5-甲基-2-异丙基苯酚	OH; $(CH_3)_2HC$; CH_3	无色	酒精溶液与三氯化铁起绿色的反应

续表

化 合 物	结 构 式	与三氯化铁溶液所起的反应	附 注
2-甲基-5-异丙基苯酚	OH CH_3 $(CH_3)_2HC$	无色	酒精溶液与三氯化铁起绿色的反应
3,5-二羟基甲苯	CH_3 HO OH	紫黑色	
邻甲氧基苯酚	OH OCH_3	红棕色	
2-甲氧基-4-甲基苯酚	OH OCH_3 CH_3	绿色	
丁香酚	OH OCH_3 $CH_2—CH═CH_2$	—	酒精溶液与三氯化铁起蓝色的反应
异丁香酚	OH OCH_3 $CH_2═CH—CH_3$	—	酒精溶液与三氯化铁起绿色的反应
2-甲氧基-5-烯丙基苯酚	OH OCH_3 $H_2C═CH—H_2C$	绿色	
2,3-二甲氧基苯酚	OH OCH_3 OCH_3	红色	
香荚蓝酚	$COCH_3$ OCH_3 OH	蓝紫色	
牡丹酚	$COCH_3$ OH OCH_3	紫色	
姜油酚	$CH_2CH_2COCH_3$ OCH_3 OH	绿色	

续表

化 合 物	结 构 式	与三氯化铁溶液所起的反应	附 注
邻羟基苯甲醇	CH_2OH, OH	无色	酒精溶液与三氯化铁起紫红色的反应
邻羟基苯甲醛	CHO, OH	紫色	
香草醛	CHO, OCH_3, OH	蓝色	
3,4-二羟基苯甲醛	CHO, OH, OH	绿色	
水杨酸	COOH, OH	紫色	
对羟基苯甲酸	COOH, OH	无色	有黄色的沉淀
间羟基苯甲酸	COOH, OH	无色	
4-甲基-2-羟基苯甲酸	COOH, OH, CH_3	紫蓝色	
3,4-二羟基苯甲酸	COOH, OH, OH	蓝紫色	
3,4-二羟基苯丙烯酸	CH═CHCOOH, OH, OH	绿色	加碳酸钠溶液后，变成紫色
3,4,5-三羟基苯甲酸	COOH, HO, OH, OH	蓝黑色	
3-丁酮醛	CH_3COCH_2CHO	深红色	
2,4-戊二酮	$CH_3COCH_2COCH_3$	红色	

续表

化合物	结构式	与三氯化铁溶液所起的反应	附注
1,3-苯丁二酮	$C_6H_5COCH_2COCH_3$	—	有红色的沉淀
3-丁酮酸	CH_3COCH_2COOH	紫色→红色	
苯甲酰乙酸	$C_6H_5COCH_2COOH$	紫红色	
顺羟丁烯二酸	$HC-COOH$ ‖ $HO-C-COOH$	红色	
反羟丁烯二酸	$HOOC-CH$ ‖ $HO-C-COOH$	红色	
3-丁酮酸乙酯	$CH_3COCH_2COOC_2H_5$	深红色	
二乙酰乙酸乙酯	$(CH_3CO)_2CH-COOC_2H_5$	红色	
乙酰丙二酸二乙酯	$CH_3COCH(COOC_2H_5)_2$	红色	
苯甲酰乙酸乙酯	$C_6H_5COCH_2COOC_2H_5$	橙红色	酒精溶液与三氯化铁起紫红色的反应
2-丁酮-1,4-二酸二乙酯	$H_5C_2O-CO-CH_2-CO-CO-OC_2H_5$	深红色	
水杨酸甲酯	$COOCH_3$, OH (邻位取代苯)	紫色	
水杨酸乙酯	$COOC_2H_5$, OH (邻位取代苯)	紫色	
羟香豆素	HO, O, O	无色	
瑞香素	HO, OH, O, O	绿色	加碳酸钠溶液后，变成紫色
七叶树素	HO, HO, O, O	绿色	
槲黄素	HO, O, OH, OH, OH, HO, O	深绿色	
洋芹子素	HO, O, OH, OH, O	棕黑色	

续表

化合物	结构式	与三氯化铁溶液所起的反应	附注
单宁		蓝黑色	
橡黄甙		绿色	
杨梅素		蓝色	
儿茶		深绿色	加碳酸钠溶液后变成紫色

表 7-11 有碘仿反应的化合物

种类	化合物
醇	乙醇①、异丙醇、仲丁醇、戊-2-醇、甲基正戊基甲醇、2-辛醇、甲基异丙基甲醇、2,3-丁二醇、甲基苄基甲醇
脂族酮	丙酮、甲乙酮，甲丙酮、甲基异丁酮、甲基正戊酮、2-庚酮、2-辛酮、甲基异己酮、4-甲基-2-庚酮、甲基环己基酮、甲基-γ-苯氧丙基酮、甲基苄基酮、甲基二苯甲基酮、甲基 2-苯基乙基酮
混合酮	甲基苯基甲酮、甲基对甲(基)苯基酮、甲基对氯苯基酮、甲基对溴苯基酮、甲基对甲氧苯基酮、甲基 2,4-二甲氧苯基酮、甲基 2-甲基-4-甲氧基苯基酮、甲基 5-甲基-2-甲氧基苯基酮、甲基对异丙基苯基酮、甲基 2,5-二甲基苯基酮、甲基-2,3,4-三羟基苯基酮、甲基 2,4-二羟基苯基酮②、甲基 3-甲氧基-4-羟基苯基酮、甲基邻硝基苯基酮、甲基间硝基苯基酮③、甲基对硝基苯基酮、甲基 2,3,4-三氨基苯基酮、2-乙酰基-1-萘氧乙酸、2-乙酰基-1-(4-溴)萘氧乙酸、2,4,6-三甲基苯乙酮
不饱和酮	乙基苄基酮、3-甲基-4-苯基-3-丁烯-2-酮、4-(1-呋喃基)-3-丁烯-2-酮
二酮及其他	乙酮丙酮、2,5-己二酮、苯甲酰基丙酮、对溴苯甲酰基丙酮、2,6-二甲基-4-乙酰苯乙酮 丙酮肟、丁二酮单肟

① 乙醇是唯一能发生碘仿反应的伯醇；乙醛是唯一能发生碘仿反应的醛。
②③ 反应缓慢。

第三节 元素定性分析

在一般情况下，经过初步灼烧实验，知道试样是有机化合物后，就不再需要鉴定其中是否含有碳和氢，因为这两种元素在有机化合物中总是存在的。此外，化合物中所含的氧元素，没有很好的鉴定方法，通常是通过溶解度试验和官能团鉴定反应而知道其存在与否。鉴定其他元素的方法，在大多数情况下，是将试样设法分解，使这些元素转变成相应的无机离子后，再分别加以鉴定。

鉴定有机物中元素的分解试样的常用方法见表 7-12。

表 7-12 鉴定有机物中元素的试样分解法

方法	要点	可检定元素
钠熔法	C，H，O，N，S，X① → NaCN，Na_2S，NaCNS，NaX 等 试样(1～10)mg 在 15×150mm 干燥试管中与约 50mg 金属钠熔融	N，S，卤素
氧瓶燃烧法	试样在经氧瓶燃烧分解后，用 2%NaOH(含 30%H_2O_2 数滴)吸收	N，S，卤素，P，As，Sb，Hg，Si，B
镁-碳酸钠熔融法	50mg 试样与 100mg 由等量镁粉与无水碳酸钠混合物相混合，放在 15×150mm 硬质试管中，上层盖约 100mg 镁粉，熔融	N，S，卤素(检定 N 比用钠熔法可靠)
锌-碳酸钠熔融法	取一支长约(50～60)mm，口径 6mm 的硬质玻管，在底端封闭后吹成球形，将试样与锌粉和无水碳酸钠的等量混合物混合熔融	N，S，卤素(检定 N 比用钠熔法好)
锌-碳酸锂熔融法	取一支长约(50～60)mm，口径 6mm 的硬质玻管，在底端封闭后吹成球形，将试样与锌粉和无水碳酸钠的等量混合物混合熔融	(对检验微量试样比上法更适合)

续表

方　　法	要　　点	可检定元素
分散钠粒法	将试样放入一支底端封闭的毛细管或离心管中，加(5～10)倍量分散钠粒(在甲苯或在其他高沸点，只含C,H或O的有机溶剂中)加热	适于检定挥发性试样中的N,S,卤素
高锰酸银热解产物氧化法	在长13cm内径4mm，从上约9cm处拉成0.3mm的毛细管的玻管中，放约1mg试样，与50mg高锰酸银热解产物，用微小灯焰加热数秒钟	适于检定C,H,N,S,Cl,Br,I,P和Hg

① X代表F,Cl,Br,I等卤族元素。

一、有机化合物中元素的鉴定法

表 7-13　有机化合物中元素的化学鉴定法

被检元素	方　法	简要步骤	现　象	备　注
C	碳镜法	试样置于直径(0.5～1)mm的硬质熔点管中，封闭，先加热装试样的上部玻管，再加热装试样部分	管壁有碳镜，冷却后将管切开，将碳镜加热，能燃烧	
	碘酸钾加热法	试样与KIO_3细粉混合，在此混合物上覆一层KIO_3，加热至(300～400)℃5min，冷却，用(1+2)H_2SO_4溶残渣，加淀粉液或用$CHCl_3$萃取(先加淀粉，后酸化)	淀粉液变蓝；或$CHCl_3$层变棕至紫色	须用等量KIO_3做空白试验；可被氧化的无机物(如铵盐，碱金属亚硫酸盐和亚砷酸盐及大量碱金属氰化物)有干扰
H	乙酸铅试纸法	在微量试管中将少量固体试样或1滴试液的蒸干残渣与少许硫黄粉混和，试管口覆一乙酸铅试纸，将试管放在甘油浴[(200～250)℃]中	黑色或棕色斑点(约2min内)	
C,H	氧化铜法	取约0.1g试样，与(1～2)g新干燥的CuO粉末混和，置放在干燥试管中，用带有弯曲导管的软木塞塞住试管，夹住，加热	由导管导出的气体使澄清的石灰水变浑浊(示有C)；试管上部内壁有水珠(示有H)	
O	硫氰酸铁法	取一小片滤纸投入$Fe(SCN)_3$的甲醇溶液中，取出，在空气中干燥，滴数滴试液(固体试样须先溶于苯或甲苯或卤代烃中再行试验，但须将所用溶剂作一空白试验)	呈酒红色(用试样20mg～50mg时)	试剂：取$FeCl_3$和KSCN各1g，分别溶于10ml甲醇中，然后将两液合并，数h后滤去KCl沉淀备用。试纸必须每次新制；含氮和含硫的化合物有相似作用，酸类和氧化性物质亦有干扰
N	普鲁士蓝法	取约(0.2～0.6)ml氧瓶燃烧后的吸收液于一小试管中，调节pH至13，加(10～15)g粉状硫酸亚铁及1滴30%氟化钾溶液，热至沸，加1细滴1%三氯化铁溶液，加3mol·L^{-1}硫酸至铁的氧化物全溶，放置(2～3)min	蓝色溶液或沉淀	如有硫存在，须多加硫酸亚铁，滤去FeS后在滤液中再检N
	乙酸铜-联苯胺法	取(0.1～0.2)ml氧瓶燃烧后的吸收液，用1滴10%乙酸酸化，然后用毛细吸液管加入(1～4)滴乙酸铜-联苯胺试剂	两液交界处有蓝色环	如有硫存在，则加1滴乙酸铅溶液分离出PbS后取上层液(或滤液)再检N；I^-有干扰 试剂：A液，150mg联苯胺溶于100ml水和1ml乙酸中。B液，取286mg乙酸铜溶于100ml水中，将A液和B液分别贮在棕色瓶中，临用时混合
S	硫化铅法	取约0.5ml氧瓶燃烧后的吸收液于一小试管中，加1滴0.5mol·L^{-1}乙酸铅溶液，(1～2)滴稀乙酸酸化	棕至黑色沉淀	

续表

被检元素	方法	简要步骤	现象	备注
S	亚硝酰铁氰化钠法	在0.2ml氧瓶燃烧后的吸收液(碱化)中,加1滴0.1%亚硝酰铁氰化钠溶液(临时新配)	深红色至紫色	
S,N	氯化铁法	取0.2ml钠熔法或氧瓶燃烧法所得试液,用稀盐酸酸化,加1滴1%三氯化铁溶液	红色	在钠熔时,若用钠量较少,氮与硫常以SCN^-存在,故须作本试验
Cl,Br,I	硝酸银法	取0.5ml试液(氧瓶燃烧后吸收液),用稀硝酸酸化,在通风橱中煮沸(1~2)min,以除去可能存在的HCN和H_2S再加1滴1%硝酸银溶液	白色浑浊或沉淀(Cl);淡黄色浑浊或沉淀(Br);黄色浑浊或沉淀(I)	
	贝尔斯坦(Beilstein)法	取一根长约120mm的铜丝,末端弯成一个小的圆环,将圆环放入无色火焰中灼烧至无绿色火焰后,趁热用圆环沾上少许粉状CuO,继续加热,直至CuO粘附在铜丝环上为止。冷却,再用圆环沾少许试样,然后在无色火焰中灼烧	蓝绿色火焰	含有氰基、硫氰基的化合物也有类似的蓝绿色火焰
F	锆-茜素法①	取(0.2~0.5)ml钠熔后滤液,用(2~3)滴浓盐酸酸化,加(2~3)滴锆-茜素溶液	红紫色转变成黄色	锆-茜素试剂:取10ml 1%茜素乙醇溶液和10ml 2%硝酸锆在5%盐酸中的溶液,混匀,然后稀释至30ml(也可用$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$代替硝酸锆)
		将一滤纸条浸于锆-茜素试剂中,取出,干燥,用1滴50%乙酸润湿,再将中性试液加在润湿处	黄色斑	锆-茜素试纸:取氧化锆与稀盐酸共热,过滤,滤液中须含有$0.5mg \cdot ml^{-1}$ Zr,取数ml滤液,与少许过量的1%茜素乙醇溶液混合,混合液中过量的茜素可用乙醚萃取除去,将溶液在水浴中温热10min,将滤纸浸入热溶液中,取出,阴干

① 如用氧瓶燃烧法所得吸收液进行本试验,事先须除去SO_4^{2-}、PO_4^{3-}、AsO_4^{3-}。

二、根据元素鉴定结果进行初步试验

根据元素鉴定的结果，可以按试样中存在元素的不同，进行某些简单的但极有指导意义的初步试验。根据试验的结果，可以初步推断试样可能为何物或含有哪些有机化合物，以便进一步比较简捷地用适当的方法确证。

这里介绍的初步试验，包括：

(1) 在水中的溶解情况；

(2) 与酸或碱的反应；

(3) 用某些金属（如锡、锌粉）处理后的现象；

(4) 某些特殊试剂的处理（例如，对含卤素的化合物用硝酸银的乙醇溶液处理）。

有关初步试验结果见表 7-14 至表 7-20。

表 7-14 含碳和氢试样的初步试验

试验方法	现象	可能的化合物
1. 用冷水和热水处理,并用石蕊指示剂试验试液或混合物的酸碱性	(1) 溶于冷水	
	① 强酸性	低分子量的简单的脂族羧酸,大部分脂族羟基酸,大部分多酚羟基酸,少数分子量极低的酯
	② 微酸性	某些简单的酚,大部分多羟基酚
	③ 中性	低分子量的醇,大部分多羟基醇;低分子量的醛和酮;糖,大部分苷

续表

试验方法	现象	可能的化合物
1. 用冷水和热水处理，并用石蕊指示剂试验试液或混合物的酸碱性	(2) 难溶于冷水，较易溶于热水	
	① 强酸性	分子量相当大的简单羧酸(包括某些芳族酸)，许多芳族羟基酸及其酰基衍生物
	② 微酸性	大部分单羟基酚
	③ 中性	少数碳水化合物和苷，简单醌
	(3) 不溶于水	
	① 强酸性	某些分子量很大的酸，酸酐(与水加热时逐渐分解)
	② 微酸性	某些高分子量的酚，酮-烯醇酯烃
	③ 中性	简单的醚，醇，醛，酮及分子量很大的醌，几乎所有的酯，少数分子量很大的脂肪酸
2. 用 $NaHCO_3$ 溶液处理	能反应	
	产生 CO_2	所有羧酸
	不产生 CO_2	酚；酮-烯醇酯等
3. 用冷的或热的 NaOH 溶液处理	(1) 不溶或难溶于冷 NaOH 溶液	
	① 冷时能溶	所有羧酸，所有酚，酮-烯醇酯及类似化合物
	② 在加热时逐渐溶解	少数酯和内酯，酸酐
	③ 不溶	烃；醚，分子量很大的醇和酮，许多酯(一般仅极慢分解)
	(2) 与 NaOH 溶液加热时显著分解	大部分酸酐，少数酯和内酯，醛，糖，苷
4. 用浓硫酸处理	(1) 冷的	
	① 溶解	
	不分解	某些芳烃，大部分二烷基和烷芳基醚，大部分醇，大部分酚；某些酮，简单的羧酸，大部分芳族羟基酸，少数酯
	分解	几乎所有的不饱和化合物，某些芳烃，大部分脂族羟基酸，大部分酯，糖(棕色)，苷(红或其他显著的颜色)
	② 不溶解	饱和烃，某些芳烃
	(2) 热的	
	① 发生气体	
	炭化	醛，酮，缩醛，碳水化合物，苷
	不炭化	低分子量的简单醇(产生气态不饱和烃)，甲酸和草酸及它们的衍生物(产生 CO)
	② 发生刺激性蒸气，不炭化	简单的酚，一些简单的羧酸，酯
	③ 无气体发生，但炭化	大部分多羟基酚，多芳族羟基酸及一些它们的衍生物
	④ 溶解而无其它变化	某些羧酸，某些高分子量的芳族酮
5. 溶解于水或乙醇后，用 1 滴 $FeCl_3$ 溶液处理	(1) 变为红色溶液或沉淀	几乎所有的简单羧酸
	(2) 深黄色	脂族 α-羟基酸
	(3) 绿、蓝或紫色	大部分酚和含酚羟基的化合物(有些仅在乙醇溶液中显色)酮-烯醇酯及其类似化合物
6. 用稀 H_2SO_4 溶液中的 $KMnO_4$ 溶液处理	退色	①几乎所有的不饱和化合物 ②一些易被氧化的物质，例如，甲酸和丙二酸及它们的酯，许多醛，简单的酮，某些脂族羟基酸，许多多羟醇和酚，一些糖
7. 在冷时或加热时用溴水处理	(1) 退色，但不产生很多酸	几乎所有的不饱和化合物
	(2) 退色，同时产生很多酸	许多醛和酮；其他易溴代的化合物，例如酚及其衍生物
8. 用溴的 CCl_4(或 $CHCl_3$ 或 CS_2)溶液处理	(1) 在冷时立即退色，不逸出 HBr	几乎所有的不饱和化合物
	(2) 热时退色，并逸出 HBr	易溴代的化合物，例如，许多醛和酮，大部分酚和含酚基的化合物，一些不稳定的烃(如萜烯)
	(3) 仅在热时能很快退色，不逸出 HBr	不饱和键与芳香基或类似的基团共轭的不饱和化合物，或被许多取代基所取代的不饱和化合物(例如肉桂酸四取代的乙烯)

续表

试验方法	现象	可能的化合物
9. 与干的碱石灰灼烧	(1) 产生氢或烃 (2) 产生酚 (3) 发生"焦糖"臭	简单的脂族和芳族羧酸,芳族羟基酸 大部分脂族羟基酸,糖,苷
10. 与锌粉灼烧	产生烃	许多酚,醌和高分子量的芳族酮,某些羧酸(可能产生除烃以外的化合物

表 7-15 含碳、氢和氮试样的初步试验

试验方法	现象	可能的化合物
1. 用冷水或热水处理,并用石蕊指示剂试验试液或混合物的酸碱性	(1) 溶于冷水	
	① 酸性或微酸性	少数芳族氨基酸,某些低分子量的脂族简单的酰胺,少数简单的氨基甲酸乙酯 少数低分子量的肟,某些硝基酚 ,弱有机碱的硝酸盐
	② 中性	脂族氨基酸,少数脂族取代酰胺,某些嘌呤,少数芳族硝基胺,有机酸与含氮碱或氨所成的盐,强有机碱的硝酸盐
	③ 碱性或微碱性	相对分子量相当低的脂族伯胺、仲胺和叔胺,胍及其烷基衍生物,某些芳族二胺
	(2) 难溶于冷水,较多的溶于热水	
	① 酸性或微酸性	某些简单的酰胺,某些硝基酚,某些硝基羧酸,甲酰替苯胺
	② 中性	某些脂族和芳族的取代酰胺,少数嘌呤,某些芳族硝基胺
	③ 碱性或微碱性	某些芳族二胺和氨基酚
	(3) 不溶	
	① 酸性或微酸性	少数嘌呤,烷基硝酸盐和亚硝酸盐
	② 中性	某些高分子量的芳族胺,很大分子量的简单和取代的酰胺,简单的腈,异氰化物,大部分肟,腙,大部分取代的氨基甲酸乙酯,硝基烃,硝基醚,亚硝基,氧化偶氮,偶氮和肼撑化合物
	③ 碱性或微碱性	大部分简单的芳族胺,大部分取代的肼
2. 不溶或难溶于冷水的物质用稀酸和稀碱处理	(1) 溶于稀酸	所有伯胺,所有脂族的仲胺和叔胺,大部分芳族的仲胺和叔胺,许多取代肼,某些简单的和取代酰胺,某些肟,某些嘌呤
	(2) 溶于稀碱	许多简单的酰胺和酰亚胺,少数取代的伯酰胺,氨基羧酸,硝基羧酸,肟,硝基酚,某些嘌呤
3. 用冷的和热的浓碱处理	(1) 冷时产生氨或氨性蒸气	有机酸的铵盐,简单的脂族胺的盐
	(2) 加热时才放出氨或氨性蒸气	简单的酰胺和酰亚胺,脲及单取代脲,氨基甲酸乙酯,腈(反应慢),简单的脂族伯胺和仲胺的酰基衍生物,某些芳族硝基胺,大部分多硝基芳族化合物,胍及其烷基衍生物
	(3) 冷时析出不溶物	不溶性碱的盐
	(4) 加热时析出不溶物	不溶的伯胺和仲胺的酰基衍生物,许多高分子量的取代的氨基甲酸乙酯
4. 先与金属锡和浓盐酸共同煮沸,然后加过量的碱	(1) 产生氨和氨性蒸气	简单的酰胺和酰亚胺,低分子量胺的酰基衍生物,腈,低分子量的含脂族基的异氰酸盐,异氰化合物,脂族肟,铵盐
	(2) 产生液体或固体碱	硝基,亚硝基,氧化偶氮,偶氮和肼撑化合物,高分子胺的酰基衍生物,腈,异氰酸盐和高分子量的异氰化合物,腙
5. 与碱石灰共同加热	(1) 产生氨或氨性蒸气	简单的酰胺和酰亚胺,腈,嘌呤,许多取代的肼,许多低分子量的氨基羧酸,简单的氨基甲酸乙酯,许多芳族的硝基胺
	(2) 产生液体或固体碱	伯胺或仲胺的酰基衍生物,高分子量的氨基羧酸,高分子量的取代的氨基甲酸乙酯,许多肼的衍生物

表 7-16　含碳、氢和硫试样的初步试验

试验方法	现象	可能的化合物
1. 用冷水和热水处理，并用石蕊指示剂试验试液或混合物的酸、碱性	(1) 溶于冷水	
	① 酸性	大部分磺酸，少数硫代羧酸，某些亚磺酸
	② 中性或微碱性	低分子量的脂族亚砜
	(2) 难溶于冷水，较易溶于热水	
	① 酸性	某些磺酸，许多亚磺酸
	② 中性	少数砜
	(3) 不溶	
	① 酸性或微酸性	某些羟基砜，烷基硫酸酯和磺酸酯(慢慢分解)
	② 中性	硫醇，硫化物(硫醚)，二硫化物，高分子量的亚砜和砜，磺酸的芳族酯
2. 不溶或难溶于冷水的物质用热稀碱处理	(1) 溶解而无明显的分解	所有磺酸，亚磺酸，含有羧基或酚羟基的含硫化合物，硫醇
	(2) 溶解并明显分解	烷基硫酸酯和磺酸酯，硫代羧酸及其酯
3. 用水和氯化汞溶液共摇	形成沉淀	硫醇，硫化物(硫醚)，某些二硫化物
4. 与碱石灰共同灼烧	(1) 产生酚	大部分磺酸
	(2) 产生烃	亚磺酸和少数磺酸

表 7-17　含碳、氢和卤素试样的初步试验

试验方法	现象	可能的化合物
1. 用冷水和热水处理并用石蕊指示剂试验试液的酸碱性	(1) 溶于冷水	
	① 酸性或微酸性	脂族卤代的羧酸
	② 中性	卤代的醇和醛；某些卤代酚
	(2) 难溶于冷水，较易溶于热水	
	① 强酸性	简单的芳族卤代羧酸
	② 微酸性	简单的卤代酚
	(3) 不溶	
	① 微酸性	某些卤代酯，多卤代酚
	② 中性	卤代烃，卤代酸的酯，卤代酮，卤代芳族醚
	(4) 分解，释出卤代氢酸	
	① 分解快	脂族羧酸卤化物，脂族 α-卤代醚
	② 分解慢	芳族羧酸卤化物
2. 与硝酸银的乙醇溶液回流	(1) 很快生成卤化银	脂肪含碘化合物，羧酸卤化物，脂族 α-卤代醚
	(2) 慢慢生成卤化银	脂族 α-卤代酸，酯，醛和酮，某些不饱和的脂族烃和某些芳族 α-卤代烃(如烯丙基溴和苄基氯)
	(3) 生成卤化银极慢，甚至不生成	一般为饱和的脂族氯代和溴代化合物，大部分卤素原子联结于芳核的芳族的氯代、溴代和碘代的化合物
3. 与氢氧化钾的乙醇溶液回流	(1) 析出卤化钾沉淀	脂族的氯代和溴代物，卤素原子不联结于芳核的芳族的氯代和溴代的化合物
	(2) 无卤化钾沉淀析出	含碘化合物(KI 溶于乙醇)，芳族卤化物

表 7-18　含碳、氢、氮和硫试样的初步试验

试验方法	现象	可能的化合物
1. 用冷水和热水处理并用石蕊指示剂检验试液或混合物的酸碱性	(1) 溶于冷水	硫脲，某些硝基磺酸，硫氰酸盐
	(2) 难溶于冷水，较易溶于热水	许多取代的硫脲，许多氨基磺酸，某些硝基磺酸，某些简单的和取代的磺酰胺
	(3) 不溶	烷基硫氰酸盐，烷基异硫氰酸盐，许多芳族氨基磺酸，许多简单和取代的磺酰胺
2. 用冷的和热的氢氧化钠溶液处理	(1) 冷的 ① 溶解	简单的和取代的伯磺酰胺，羰磺酰胺，含氨基、硝基或偶氮等的磺酸
	② 不溶解	叔胺的磺酰衍生物，烷基硫氰酸盐和异硫氰酸盐
	(2) 热的 ① 产生氨	硫脲和单取代的硫脲，简单的磺酰胺(反应极慢)
	② 产生碱	取代的硫脲，伯胺和叔胺的磺酰衍生物(反应极慢)
3. 与浓盐酸回流	(1) 产生烷基硫化物、CO_2 和 NH_4Cl	烷基硫氰酸盐
	(2) 产生 H_2S、CO_2 和伯胺	烷基异硫氰酸胺
	(3) 产生伯胺(或仲胺)和磺酸	取代的磺酰胺
	(4) 产生 H_2S 和胍或取代的胍	硫脲
	(5) 产生 HCl(所以看不出变化)	氨基磺酸
4. 与锌粉和稀盐酸共同煮沸	(1) 产生氨基化合物	硝基和偶氮磺酸取代的硫脲
	(2) 产生氨基化合物，同时放出 H_2S	烷基异硫氰酸盐

表 7-19　含碳、氢、硫和卤素试样的初步试验

试验方法	现象	可能的化合物
1. 与水一起加热，冷却后，加稀硝酸和硝酸银的水溶液	析出白至黄色沉淀	磺酰卤
2. 与稀盐酸和锡粒共同煮沸	产生硫醇的不愉快刺激性气体	磺酰卤

表 7-20　灼烧后残留金属残渣[①]的初步试验

现象	可能的化合物
1. 含碳和氮的试样	
产生游离酸	羧酸盐
2. 含碳、氢和氮的试样	
产生游离酸	硝基羧酸盐，偶氮羧酸盐
产生可溶性氯化氢	氨基羧酸盐
产生游离硝基酚	硝基酚的盐
产生游离酰亚胺	二羧酸的酰亚胺金属衍生物
3. 含碳、氢和卤素的试样	
产生游离酸	卤代羧酸的盐
4. 含碳、氢和硫的试样，与 $BaCl_2$ 溶液和浓盐酸共沸	
产生 SO_2	醛或酮的酸性亚硫酸化合物
缓缓析出 $BaSO_4$	烷基硫酸的盐
无 $BaSO_4$ 析出	磺酸盐或羰磺酰胺
5. 含碳、氢、氮和硫的试样，用浓盐酸强酸化	
产生游离酸沉淀	许多氨基和偶氮磺酸
6. 含碳、氢、氮、硫和卤素的试样	含卤素的磺酰胺的盐

① 用稀盐酸或浓盐酸处理。

第四节　官能团检验

本节将官能团分为：不饱和官能团，含氧官能团，含氮官能团，含硫官能团及多官能团和其他官能团。

表 7-21，表 7-23，表 7-26，表 7-28，表 7-29 分别列出这些官能团的一些化学检验法摘要，详细步骤可参见所引参考资料。

同时也列出了某些官能团的规律性的比较检验或鉴别法（表 7-22，表 7-24，表 7-25，表 7-27，表 7-30）。

表 7-21　不饱和官能团的化学检验法

官能团		检出范围 mg	方法和试剂	现象
名称	结构			
烯烃	$>C{=}C<$	10	$\xrightarrow{KMnO_4(稀)} {=}C(OH){-}C(OH){=}$	退色
		20	$\xrightarrow{溶于 CCl_4 的 Br_2} >CBr{-}CBr<$	退色
炔烃	$-C{\equiv}C-$	10	$\xrightarrow{KMnO_4} RCOOH$	退色
		20	$\xrightarrow{溶于 CCl_4 的 Br_2} -CBr{=}CBr-$	退色
	$R-C{\equiv}CH$	10	$\xrightarrow[(或 Cu^+, Hg^{2+})]{Ag(NH_3)_2^+} RC{\equiv}CAg$ （或 $RC{\equiv}CCu$，$RC{\equiv}CHg$）	沉淀
末端亚甲基	$=CH_2$	10	$\xrightarrow{HIO_4} HCHO \xrightarrow{变色酸}$ 络合物	红紫色

表 7-22　烃的初步鉴别

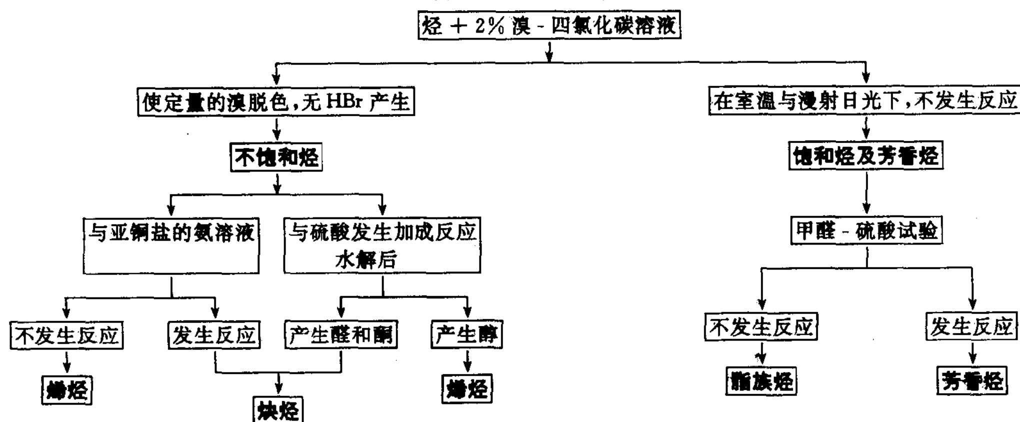


表 7-23　含氧官能团的化学检验法

官能团		检出范围 mg	方法和试剂	现象
名称	结构			
缩醛	$>C(OR)_2$	5	$\xrightarrow{HI} RI \xrightarrow{Hg(NO_3)_2} HgI_2$	橙色
酸酐	$(RCO)_2O$	5	$\xrightarrow{H_2NOH} RCONHOH \xrightarrow{Fe^{3+}}$ 螯合物	蓝红色
		5	$\xrightarrow{H_2O} RCOOH \xrightarrow{Na_2CO_3} CO_2$	气体
酰卤	$RC(=O)-X$	5	$\xrightarrow{H_2NOH} RCONHOH \xrightarrow{Fe^{3+}}$ 螯合物	红紫色
		10	$\xrightarrow{C_6H_5NH_2} RCONHC_6H_5$	沉淀
烷氧基	$-OR$	5	$\xrightarrow{HI} RI \xrightarrow{Hg(NO_3)_2} HgI_2$	橙色
酯基	$-COOR$	5	$\xrightarrow{H_2NOH} ROC(NHOH) \xrightarrow{Fe^{3+}}$ 螯合物	蓝红色

续表

官能团		检出范围 mg	方法和试剂	现象
名称	结构			
羰基	C═O	10	$\xrightarrow{\text{2,4 二磷基苯肼}}$ 2,4-DNPH	有色沉淀
	—CHO(醛)	5	$\xrightarrow{Ag(NH_3)_2^+} Ag$	有色沉淀
		5	$\xrightarrow{\text{希夫试剂}}$ 醌型	红紫色
	—COOH	5	$\xrightarrow{Na_2CO_3} CO_2$	气体
环氧基	═C—C═ (O 桥连)	5	$\xrightarrow{HIO_4+AgNO_3} AgIO_3$	沉淀(白)
羟基	烷基—OH	50	$\xrightarrow{HCl+ZnCl_2} RCl$	2 个液层
		50	$\xrightarrow{KOH} ROK \xrightarrow{CS_2} ROCSSK$	沉淀
		5	$\xrightarrow{(NH_4)_2Ce(NO_2)_6} RCHO$	红色
	芳基—OH	10	$\xrightarrow{\text{溴水}}$ 溴代产物	退色
		1	$\xrightarrow{FeCl_3}$ 络合物	颜色
过氧化物	—O—O—	1	$\xrightarrow{Fe(SCN)_2} Fe(SCN)_3$	红色

表 7-24 烃的含氧衍生物的初步鉴别

<table>
<tr><td colspan="4">醇、醚、醛、酮、酯、酸、酸酐＋苯肼试剂</td></tr>
<tr><td rowspan="3">正反应
醛，酮（酸酐有时发生类似反应）
用区别醛与酮的试验</td><td colspan="3">负反应
醇、醚、酯、酸、酸酐，用皂化试验</td></tr>
<tr><td rowspan="2">正反应
酯、酸、酸酐
用区别酯与酸、酸酐的试验</td><td colspan="2">负反应
醇、醚、用酰卤试验</td></tr>
<tr><td>正反应
醇</td><td>负反应
醚</td></tr>
</table>

表 7-25 醛和酮的颜色反应和沉淀反应①

试法	醛	酮	反应基团	现象
银离子还原	+	−	—CHO,—COCO—	黑灰色或银镜
铜离子还原	+	−	—CHO	红色
奈氏试验	+	−	—CHO	灰色浑浊或沉淀
与芴反应	+	−	—CHO	特征色的蓝色(甲醛)
与 9-氮杂芴反应	+	−	—CHO	特征色的蓝色(甲醛)
与酚反应	+	−	—CHO	特征色的蓝色(甲醛)
与羟基醛反应	+	+	—CHO,CH_3COCH_2—	黄,橙或红色
与芳胺反应	+	−	—CHO	黄至橙色(有时生沉淀)
与间二胺反应	+	−	—CHO	黄色或绿黄色荧光
希夫试剂(消失品红试验)	+	−	—CHO	红到蓝色
与肼反应	+	+	—CHO,—CO—	浑浊或黄至红黄色沉淀;甲醇溶液中为红紫至红棕色
苯磺羟肟酸试验	+	−	—CHO	酒红色
与羟胺反应	+	+	—CHO,—CO—	黄或红
与邻硝基苯甲醛反应	−	+	CH_3CO—	蓝色沉淀,溶于 $CHCl_3$
与间硝基苯反应	−	+	R—CH_2—CO—	红色
与亚硝基铁氰化钠反应	+	+	—CHO,—CO—	酮:红或红紫 醛:红或蓝
碘仿试验	−	+	CH_3CO—	黄色固体
与对苯二胺反应	+	−	—CHO	中性液:黑色或黑色沉淀 酸性{脂肪醛:黑色或黑色沉淀; 芳醛:黄色}
与邻二胺反应	−	−	—COCO—	黄→橙色
			—CO—CH_2CO—	红色

① 表中"+"表示发生反应,"−"表示不发生反应。

表 7-26　含氮官能团的化学检验法

官能团 名称	官能团 结构	检出范围 m/mg	方法和试剂	现象
烷基亚胺	$=N-R$	5	$\xrightarrow{HI} RI \xrightarrow{Hg(NO_3)_2} HgI_2$	显色
胺：伯胺	RNH_2	1	$\xrightarrow{KOH+CHCl_3} RNC$	气体(气味)
	芳基$-NH_2$	10	$\xrightarrow{NO_2C_6H_4N_2BF_4}$ 染料	有色沉淀
		20	$\xrightarrow{HNO_2}$ 芳基$-N_2Cl$ $\xrightarrow{\text{2-萘酚}}$ 染料	有色沉淀
仲胺	R_2NH	10	$\xrightarrow{CS_2+\text{氨水}} R_2N-CS_2 \xrightarrow{Ni^{2+}}$ 螯合物	沉淀
叔胺	R_3N	20	$\xrightarrow{N\text{-溴代琥珀酰亚胺+过氧苯甲酰〔即}(C_6H_4CO)_2O_2\text{〕}}$	沉淀
叠氮化物	$-CN_3$	5	$\xrightarrow{KI} N_2$	气体
氨基甲酰	$-CONH_2$	5	$\xrightarrow{NaOH} NH_3$	气体
		10	$\xrightarrow{H_2NOH} RCONHOH \xrightarrow{Fe^{3+}}$ 螯合物	显色
氰基	$-CN$	20	$\xrightarrow{H_2NOH+KOH} RCONHOH$ $\xrightarrow{Fe^{3+}}$ 螯合物	显色
肼基	$-NHNH_2$	5	$\xrightarrow{CuSO_4} N_2$	气体
		10	$\xrightarrow{CH_3CHO} CH_3-\ CH=NHNH-$	沉淀
硝基	$-NO_2$	20	$\xrightarrow{NaOH\quad FeCl_3+HCl}$ 硝基铁盐	显色(红)
		10	$\xrightarrow{Fe(OH)_2} Fe(OH)_3$	棕色沉淀
亚硝基	$-NO$	30	$\xrightarrow{H_2SO_4+C_6H_5OH}$ 靛酚	显色(蓝或绿色，逐滴加水时变红色)

表 7-27　检验胺类的反应

反应	脂族胺①			芳族胺①			备注
	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	
重氮化和偶联反应	−	−	−	+	−	−	某些 NH_2 基在杂环上
与二茚满酮	+	−	−	+	−	−	
与1,2-萘醌-4-磺酸钠	+	−	−	+	−	−	有些含活泼亚甲基的物质等也反应
与亚硝基铁氰化钠和乙醛	−	+	−	−	−	−	环胺和氨基酸(具NH基)亦反应
与氯化二氢荧光素	+	+	−	+	+	①	① 芳族叔胺反应弱
与芳族醛	+②	−	−	+	−	−	② 肼，脲及其衍生物，吡咯和吲哚及它们的衍生物，许多脂肪族氨基化合物，在一定条件下甚至酚类亦为正反应。有时仲胺亦反应，但颜色较浅
与戊烯二醛	−	−	−	+	−	−	
与茚三酮	+	③	−	−	−	−	③ 仲胺反应弱
与铋酸碘试剂(Dragenderff 试剂)	−	−	+	−	−	+④	④ 二烷基苯胺或季胺盐和其他碱
与重氮盐	−	−	−	+	+	+⑤	⑤ 指二烷基苯胺
异腈反应	+	−	−	+	−	−	对芳胺最灵敏
与苯并三氯化物和 $ZnCl_2$	−	−	−	−	−	+⑥	⑥ 指二烷基苯按，二苯胺，咔唑，硫代二苯胺
与氯醌	−	−	−	+	−	−	在较高温度时，仲胺和叔胺也反应

续表

反应	脂族胺①			芳族胺①			备注
	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	
与邻二乙酰苯	+	−	−	+	−	−	⑦ 指二烷基苯胺，二苯胺，咔唑
与5-硝基吲哚满二酮	−	−	−	−	−	+⑦	
与 CS_2+Ni^{2+}	−	+	−	−	+	−	

① 罗马字Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ分别代表伯胺、仲胺和叔胺；"+"发生反应，"−"表示不发生反应。

表 7-28 含硫官能团的化学检验法

官能团 名称	官能团 结构	检出范围 mg	方法和试剂	现象
二硫化物	—S—S—	5	$\xrightarrow{Na_2S}(R-S-S)^-$	显色
		30	$\xrightarrow{H_2NOH+Zn}R-SH\xrightarrow{\text{亚硝基铁氰化钠}}$络合物	蓝色
磺酰胺	$-SO_2NH_2$	5	$\xrightarrow{NaOH}NH_3$	气体
		1	$\xrightarrow{N,N\text{-二甲基-1-萘胺}+HNO_2}$染料	颜色（红或暗玫瑰红）
巯基	—SH	1	$\xrightarrow{I_2+NaN_3}N_2$	气体
		10	$\xrightarrow{Pb(OH)_2}Pb(SR)_2\xrightarrow{S}PbS$	沉淀（黑）
硫化物	—S—	10	$\xrightarrow{Pb(OH)_2}Pb(SR)_2$	沉淀（黄）
亚磺酸基	$-SO_2H$	5	$\xrightarrow{NaHCO_3}CO_2$	气体
		10	$\xrightarrow{FeCl_3}$络合物	显色
砜	$-SO_2-$	10	$\xrightarrow{NaOH}Na_2SO_3\xrightarrow{HCl+Ni(OH)_2+\text{空气}}NiO(OH)_2$	显色（黑或灰）
磺酸基	$-SO_3H$	5	$\xrightarrow{NaHCO_3}CO_2$	气体

表 7-29 多官能团及其他官能团的化学检验法

官能团 名称	官能团 结构	检出范围 mg	方法和试剂	物理变化
酸性的基团	HA	10	指示剂	颜色变化
活泼氢	—OH，═NH，—SH	5	$\xrightarrow{Na}H_2$	气体
氨基酸	$-CH(COOH)$ 下接 NH_2	1	$\xrightarrow{\text{(水合)茚满三酮}}$未知产物	显色
		5	$\xrightarrow{HNO_2}N_2$	气体
碱性的基团		10	指示剂	颜色变化
苯(环)型的		10	$\xrightarrow{AlCl_3+CHCl_3}$阳碳离子	显色
		20	$\xrightarrow{H_2SO_4+HCHO}$未知产物	显色
		50	$\xrightarrow{H_2SO_4+SO_3}$磺化产物	溶解
碳水化合物	—CHOH—CHO	5	$\xrightarrow{Cu^{2+}}Cu_2O,Cu$	有色沉淀
		1	$\xrightarrow{\text{蒽酮}}$未知产物	绿色
		0.1	$\xrightarrow{\text{四唑(鎓)盐}}$甲臢	显色
1,2-乙二醇	>C(OH)—C(OH)<	10	$\xrightarrow{HIO_4}IO_3^-\xrightarrow{AgNO_3}AgIO_3$	沉淀（白）

表 7-30　测定卤素原子与其他原子间键的本质的反应

反　　应	含 卤 素 化 合 物
5% $AgNO_3$ 水溶液①⟶AgCl，AgBr，AgI（黄）（HNO_3 存在下）	离子化的卤化物（在反应条件下易水解的卤化物，例如分子量小的酰卤或分子量小的 α-卤代醇）
2% $AgNO_3$ 乙醇溶液②⟶在室温下析出沉淀	RCOX，$ArSO_2X$，Ar_3CX，Ar_2CHX，$RCOCH_2X$，$ArCH_2X$，$RCH{=}CHCH_2X$，$RCHBrCH_2Br$，R_3CX，RI，CBr_4，RCHXY（Y＝—COOH，—COOR′，—$CONH_2$，—CN；X=Br，I）
2% $AgNO_3$ 乙醇溶液⟶在冷时沉淀慢，加热后加快	R_2CHBr，RCH_2Br，$RCHBr_2$，$CHBr_3$，$CHBr_2CHBr_2$，R_2CHCl，RCH_2Cl，$RCHCl_2$
2% $AgNO_3$ 乙醇溶液⟶甚至在加热时也不反应	ArX，$RCH{=}CHX$，CCl_4，$CHCl_3$，CCl_3COOH，$CHCl_2CHCl_2$，$ArCOCH_2Cl$，RCHClY，$ROCH_2CH_2X$（Y＝—COOH，—COOR′，—$CONH_2$，—CN；X=Cl，Br）
NaI 丙酮溶液⟶冷时，3min 内生成沉淀	RCOX，$RCH{=}CHCH_2X$，$ArCX_3$，$ArCHX_2$，$ArCH_2X$，$RCOCH_2X$，$RCHXCOOR'$，$RCHXCONH_2$，RCHXCN，RCH_2Br，$ArSO_2Cl$④，CBr④，RCHBrCHBrR④，RCHBrCHClR④
NaI 丙酮溶液⟶50℃，6min 生成沉淀	RCH_2Cl，R_2CHBr，R_3CBr，$CHBr_3$④，$CHBr_2CHBr_2$④，RCHClCHClR④
NaI 丙酮溶液⟶无沉淀生成	ArX，RCHCHX，$CH_2\langle^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle CHX$，$RCCl_3$，$CCl_4$
用 KOH 乙醇溶液水解后③，滤液＋$AgNO_3$⟶有沉淀生成	支链上有卤素原子的脂肪族和芳香族卤化物
用 KOH 乙醇溶液水解后滤液＋$AgNO_3$⟶无沉淀生成	在核上有非活化的卤素原子的芳香族化合物（如 2，4-二硝基-1-氯苯）

卤素原子与分子中其余部分联结形式的测定法如下：

① 方法 1：将（2～5）mg 试样溶解在（2～3）ml 水中，用稀硝酸（1＋1）酸化，在摇晃下，逐滴加入 5% $AgNO_3$ 水溶液，白色絮凝状沉淀溶于过量氨水的示有 Cl^-，微黄色部分溶于氨水的沉淀示有 Br^-，黄色沉淀不溶于氨水的示有 I^-。

② 方法 2：溶解试样于（1～2）ml 乙醇中，加 2ml 2% $AgNO_3$（95%乙醇）溶液，摇片刻，冷时在 5min 内看有无沉淀析出；若无，再热至沸，此时如有沉淀析出，再试在 5%稀硝酸中的溶解度，若不溶，为卤化银，若溶解则为有机酸的银盐。

③ 方法 3：将试样与 10ml 5%KOH 的乙醇溶液混合，煮沸 10min，冷却，用稀硝酸（1＋1）酸化，再冷却，过滤，滤液中加 5% $AgNO_3$ 水溶液，如方法 1，观察沉淀情况。

④ 同时生成游离碘。

第五节　衍生物的制备

根据已知的主要官能团和物理常数数据，从有关文献内查出可能的化合物，其范围：若是固体化合物，测定在它的熔点±5℃之内的可能化合物，若是液体其沸点应在±10℃范围内。注意熔点和沸点都必须是校正过的，也即熔点必须经过校正手续，沸点必须校正到 101.3kPa 的沸点。

当查出的可能性化合物不只是一种时，应做衍生物。将自己的未知物所做出的衍生物的熔点和查出的可能性化合物的衍生物的熔点加以对照，可最后确定所测化合物是哪一种可能性的化合物。

衍生物的制备是确定未知物的最后也是极重要的一步，因此如何选择衍生物的制备方法是必须注意的问题。绝大多数有机化合物都能发生许多不同的化学变化，形成另外的各种化合物，这些化合物在理论上都可用作证实试验所需要的衍生物，例如，醛可以氧化成酸，可以还原成醇，也可以变成希夫碱、苯腙或缩氨基。但实际操作和应用的过程告诉我们，不是其中的任何一个都可以成为我们实际应用中所比较满意的衍生物。

一个满意的衍生物应具有如下条件：

① 选择的衍生物应有固定的熔点，且在（50～250）℃之间，〔最好是（100～200）℃范围

内〕。熔点在 50℃以下者，常常不易被结晶和再提纯。熔点高于 250℃的固体，在加热时常有分解等其他变化发生，同时温度计外露段的误差也较大。

② 制备过程中没有或很少有副反应。反应条件要温和，产率高，易纯化。

③ 选择的衍生物的熔点应与原未知物（或可能性化合物）的熔点至少差 5℃。

④ 几种可能性化合物的相应衍生物的熔点彼此之间至少相差 5℃。

⑤ 所选衍生物除有固定熔点外，最好还有其他特征，以作辅助性的证明。

有时也有应作几种衍生物的制备，或测定已知未知两者衍生物的混合熔点，才能作最后确证。

表 7-31 列出了各类有机化合物的最适宜衍生物。

表 7-31　各种不同类型有机化合物的适宜衍生物

化合物	衍生物	范围/mmol
缩醛，酸酐和酰卤	水解，将所得醛和酮制备衍生物 (1) 酰基苯胺 (2) 对溴酰基苯胺 (3) 对酰基甲苯胺	5 1
醇	(1) 3,5-二硝基苯甲酸酯 (2) 对硝基苯甲酸酯 (3) α-萘氨基甲酸乙酯	1～3
醛和酮	(1) 2,4-二硝基苯腙 (2) 缩氨基脲 (3) 甲酮衍生物（仅适于醛） (4) 肟 (5) 硫代缩氨基脲	1
酰胺，亚胺或脲	(1) 水解，将其水解产物制备衍生物 (2) N-夹氧（杂）蒽基酰胺（仅适于某些酰胺） (3) 汞（Ⅰ）盐（仅适于某些酰胺）	3～5
胺（伯胺和仲胺）	(1) 苯磺酰胺 (2) 乙酰胺 (3) 取代的脲和硫脲 (4) 苯基硫脲 (5) 盐	0.5～2
胺（叔）	(1) 季铵盐 (2) 苦味酸盐	1～2
氨基酸	(1) 2,4-二硝基苯衍生物 (2) 对甲苯酰磺酰衍生物	2
碳水化合物	(1) 脎 (2) 脎三唑（即 2H-1,2,3-三唑） (3) 取代的苯胺	1
羧酸	(1) 酰胺 (2) 酰基苯胺 (3) 对溴酰基苯胺 (4) 对酰基甲苯胺 (5) β-萘酰胺 (6) S-苄基硫脲盐	1
酯	水解，并将其醇和羧酸制成衍生物	2～4
醚	(1) 裂开并制成醇的衍生物 (2) 磺酰胺（对芳族醚） (3) 磺酰胺的溴代衍生物（对芳族醚）	2～4
卤素（非芳族的）	(1) S-烷基异硫脲苦味酸盐 (2) β-萘醚	1 5
卤素（芳族的）	(1) 硝基衍生物 (2) 磺酰胺	0.5 2
烃（链烷）	无衍生物	
烃（烯烃或炔烃）	(1) 二硝基硫化物 (2) 氧化成羰基→2,4-二硝基苯腙	2～4
烃（芳族的）	(1) 硝基衍生物 (2) 磺酰胺 (3) 乙酰胺基衍生物 (4) 2,4,7-三硝基芴酮加合物	0.5 1～2 2～3
腈	(1) 羧酸 (2) 酰胺 (3) 胺	3～5
硝基	(1) 胺 (2) 多硝基化合物	2～3
亚硝基	(1) 胺 (2) 羟胺	2～3
苯酚	(1) 3,5-二硝基苯甲酸盐 (2) α-萘氨基甲酸乙酸 (3) 溴代衍生物	1～2
磺酰胺	水解，并将其胺和磺酸制成衍生物	2～3
磺酸	(1) S-苄硫脲盐 (2) 芳香胺盐	1～2
硫化物（硫醚）	砜	2～3
硫醇	(1) 2,4-二硝基苯硫醚 (2) 3,5-二硝基苯硫酯	1～2

在制备衍生物之前，请先参阅本章所列的物理常数表，从化合物的熔点，沸点或其他已知性质，对样品进行预测性的鉴定。如果根据推测，存在着两种或两种以上的可能性，那么

应该选择一种合适的衍生物，使它的熔点可以区别于其他各种可能结构的衍生物。

一、醛、酮和醌

表 7-32 醛、酮及醌衍生物的制备

衍生物	制备步骤及注意事项
2,4-二硝基苯腙	(1) 在干燥的烧瓶中放入 2,4-二硝基苯肼(0.4g)、甲醇或乙醇(10ml)，再慢慢注入到浓硫酸(0.5ml)中，加热至形成清晰的溶液 (2) 趁热，加入未知物(0.3g)，若沉淀未立即产生，可温热溶液 2min，再冷却；也可加入几滴水 (3) 滤出沉淀，用乙醇、乙酸乙酯或氯仿重结晶。若重结晶困难，可免去
对硝基苯腙	(1) 将未知物(0.4g)，对硝基苯肼(0.4g)、乙醇(10ml)和冰醋酸(0.2ml)一起加热回流，趁溶液温热时，加入数滴水至溶液刚出现混浊 (2) 冷却，过滤并用乙醇重结晶
缩氨基脲	(1) 在小烧瓶中放入氨基脲盐酸盐(0.5g)和二水合乙酸钠(0.8g)，使之溶于水(5ml)中 (2) 加入未知物(0.5g)，水浴加热 10min，后置于冰浴中冷却。若无沉淀产生，将烧瓶置于水浴再加热 10min 后冰浴冷却(可能需较长的反应时间) (3) 滤出沉淀，用冰水洗涤后乙醇重结晶
肟	(1) 对于水溶性化合物，可采用类似于上述氨基脲的方法，用羟氨盐酸盐代替氨基脲盐酸盐即可 (2) 对于非水溶性化合物，可采用尽量少的甲醇水溶液或乙醇水溶液作溶剂，以保证得到均相溶液。要使肟沉淀析出，需在冰盐浴中冷却，并用水或尽量少的乙醇水溶液重结晶 (3) 对于脂肪醛不推荐此法
5,5-二甲基-1,3-环己二酮	该方法只适用于醛 (1) 将 5,5-二甲基-1,3-环己二酮(0.5g)溶于乙醇-水溶液[1+1,(5～10)ml]，将醛(0.4g)溶于相同溶剂中，然后将两者混和，加 1 滴六氢吡啶 (2) 放置，衍生物结晶析出。若不产生沉淀，微热反应混合物数秒钟，再冷却。重复此操作，直至沉淀产生 (3) 过滤后用乙醇水溶液重结晶
5,5-二甲基-1,3-环己二酮-醛衍生物①	(1) 5,5-二甲基-1,3-环己二酮-醛衍生物(0.2g)溶于 φ=80%的乙醇水溶液(5～10ml)中，加入 1 滴浓盐酸，回流 5min。 (2) 趁热，滴加水至溶液刚出现混浊，然后在冰中冷却。过滤，用乙醇水溶液重结晶
氢醌乙酸酯	该方法只适合于醌 (1) 将乙酐(3ml)和未知醌(0.5g)加入干燥的小烧瓶中，再加入锌粉(0.5g)和无水(熔融过的)乙酸(0.2g)，缓慢加热混合物，最后回流 5min (2) 加入乙酸(3ml)，加热至沸，倒出溶液，加水使乙酐水解，并缓慢加热。为减少加水体积，可滴入稀碱使酐除去 (3) 当乙酐的气味完全消失后，在冰盐浴中冷却，过滤，用乙醇水溶液重结晶

① 该化合物为烯醇性质的化合物，其结构式为：

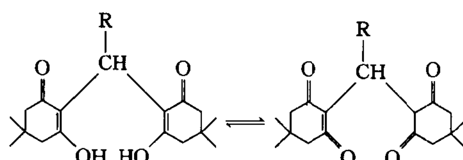


表 7-33 芳香醛及其衍生物的熔、沸点/℃[10]

醛①	沸点	熔点	2,4-二硝基苯腙	对硝基苯腙	缩氨基脲	肟	5,5-二甲基-1,3-环己二酮	5,5-二甲基-1,3-环己二酮酐②
苯甲醛	179	—	237	192	224	35	195	200
苯乙醛	194	—	121	151	156	99	165	126
水杨醛(邻羟基苯甲醛)	197	—	252	228	231	63	211	208
间甲苯甲醛	199	—	194	157	223	60	172	206
邻甲苯甲醛	200	—	194	222	212	49	167	215
对甲苯甲醛	204	—	233	201	234	80	—	—
间甲氧苯甲醛	230	—	218	171	233	40	—	—

续表

醛①	沸点	熔点	2,4-二硝基苯腙	对硝基苯腙	缩氨基脲	肟	5,5-二甲基-1,3-环己二酮	5,5-二甲基-1,3-环己二酮酐②
对甲氧苯甲醛(茴香醛)	248	—	254	161	209	65,132	145	243
肉桂醛 ($C_6H_5CH=CHCHO$)	252	—	255	195	215	139	213	175
1-萘甲醛	—	34	254	234	221	98	—	—
胡椒醛 (3,4-亚甲二氧苯甲醛)	—	37	265	200	234	110	178	220
邻甲氧苯甲醛	—	38	253	205	215	92	188	—
2-萘甲醛	—	61	270	230	245	156	—	—
香草醛 (4-羟-3-甲氧苯甲醛)	—	81	269	228	239	117	197	228
邻羟基苯甲醛	—	108	259	222	198	90	—	—
对羟基苯甲醛	—	116	280	266	224	72	189	246
邻硝基苯甲醛	—	44	265	263	256	103	—	—
间硝基苯甲醛	—	58	292	247	246	122	—	—
对硝基苯甲醛	—	106	320	249	221	133	—	—
邻氯苯甲醛	213	—	209	249	146,229	76	205	225
间氯苯甲醛	214	—	248	216	229	71	—	—
对氯苯甲醛	—	47	265	220	232	107	—	—
邻溴苯甲醛	230	22	分解	240	214	102	—	—
间溴苯甲醛	234	—	分解	220	205	72	—	—
对溴苯甲醛	—	67	分解	208	228	111	—	—

① 衍生物数据为熔点，本节中的各熔、沸点表中若无特别注明，衍生物的数据皆为熔点数据。

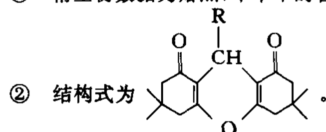
② 结构式为  。

表 7-34 脂肪醛及其衍生物的熔、沸点/℃[10]

醛	沸点	2,4-二硝基苯腙	对硝基苯腙	缩氨基脲	5,5-二甲基-1,3-环己二酮缩合物	5,5-二甲基-1,3-环己二酮酐
甲醛	−21	166	182	169d②	189	171
乙醛	20	168	129	163	141	174
丙醛	49	155	125	89,154	156	143
乙二醛	50	328	311	270	186	224
丙烯醛	52	165	151	171	192	163
异丁醛	64	187	131	126	154	144
2-甲基丙醛	73	206	—	198	—	—
丁醛	75	123	87	106	142	141
三甲基乙醛	75	209	119	190	—	—
3-甲基丁醛	93	123	110	132	155	173
2-丁烯醛	104	190	185	199	183	167
戊醛	104	107	74	—	105	113
2-乙基丁醛	117	130	—	99	102	—
4-甲基戊醛	121	99	—	127	—	133
三聚乙醛	124	(见乙醛)	—	—	—	—
己醛	131	107	80	106	109	—
四氢呋喃甲醛	144	204	—	166	—	—
庚醛	155	108	73	109	103	112

续表

醛	沸点	2,4-二硝基苯腙	对硝基苯腙	缩氨基脲	5,5-二甲基-1,3-环己二酮缩合物	5,5-二甲基-1,3-环己二酮酐
糠醛	161	214,230	152	203	162	164
辛醛	170	106	80	101	90	101
壬醛	185	100	—	24,100	86	—
(+)—香茅醇	207	78	—	84	79	173
癸醛	208	104	—	102	92	—
3-羟基丁醛	—	—	—	110	147	126
水合三氯乙醛	53①	131	—	—	56	—

① 熔点。
② d 表示分解。

表 7-35 脂肪酮及其衍生物的熔、沸点/℃[10]

酮	沸点	熔点	2,4-二硝基苯腙	对硝基苯腙	缩氨基脲	肟
丙酮	56	—	128	149	190	59
丁酮	80	—	115	129	146	—
3-丁烯-2-酮	80	—	—	—	141	—
2,3-丁二酮	88	—	315①	230①	279①	234①
3-甲基-2-丁酮	94	—	120	109	114	—
2-戊酮	102	—	144	117	112	58
3-戊酮	102	—	156	144	139	69
3,3-二甲基-2-丁酮(呐呐酮)	106	—	125	—	158	78
4-甲基-2-戊酮	117	—	95	79	132	58
2,4-二甲基-3-戊酮	124	—	88	—	60	34
3-己酮	124	—	130	—	112	—
2-己酮	128	—	107	88	125	49
4-甲基-3-戊烯-2-酮	130	—	203	134	164	49
环戊酮	131	—	146	154	210	57
2,4-戊二酮②	139	—	209	—	—	149
4-庚酮	144	—	75	—	133	—
羟基丙酮	146	—	129	—	196	—
环己酮	156	—	162	147	167	91
2,4-环己二酮②	158	—	—	—	—	—
2-甲基环己酮	165	—	137	132	197	43
4-羟基-4-甲基-2-戊酮	166	—	203	209	—	58
2,5-二甲基-4-庚酮	168	—	92	—	122	—
乙酰乙酸甲酯②	170	—	—	224	152	—
3-甲基环己酮	170	—	155	119	191	—
4-甲基环己酮	171	—	134	128	203	39
环庚酮	180	—	148	—	162	—
乙酰乙酸乙酯②	180	—	93	—	133	—
5-壬酮	188	—	—	—	90	—
2,5-己二酮	194	—	257①	—	220	137①
2,6-二甲基-2,5-庚二烯-4-酮	199	28	118	—	221	48
(—)-薄荷酮	207	—	142	—	189	59
二(2-呋喃基)羟乙酮	—	135	217	—	—	161
二(2-呋喃基)乙二酮	—	165	215	199	—	100①
(+)-樟脑	—	179	177	217	238	119
卤代酮						
氯丙酮	119	—	125	—	150	液体
1,1-二氯丙酮	120	—	—	—	163	—
1,3-二氯丙酮	173	45	133	—	120	—
溴丙酮	140	—	—	—	135	37

① 是指双缩合衍生物(二肟等)。
② 是指能迅速烯醇化的化合物,2,4-二硝基苯腙衍生物可能是吡唑类。

表 7-36　芳香酮及其衍生物的熔、沸点/℃[10]

酮	沸点	熔点	2,4-二硝基苯腙	对硝基苯腙	缩氨基脲	肟
苯乙酮	202	—	240	185	199	59
邻羟基苯乙酮	215	—	—	—	209	117
邻甲基苯乙酮	216	—	159	—	203	61
1-苯基丙酮	216	—	156	145	198	69
1-苯基-1-丙酮	218	—	191	—	174	53
间甲基苯乙酮	220	—	207	—	198	55
2-甲基-1-苯基-1-丙酮	222	—	163	—	181	94
对甲基苯乙酮	224	—	258	198	205	88
1-苯基-2-丁酮	226	—	—	—	136	—
1-苯基-1-丁酮	230	—	190	—	188	50
间甲氧基苯乙酮	240	—	—	—	196	—
1-苯基-1-戊酮	242	—	166	—	166	52
邻甲氧基苯乙酮	245	—	—	—	183	—
1-萘乙酮	302	34	—	—	229	139
1,3-二苯基-2-丙酮	331	35	100	—	146	125
对甲氧基苯乙酮	258	39	220	—	198	87
1-苯基-1-丁烯-3-酮	262	42	227	166	186	116
二苯甲酮	305	48	238	155	165	144
2-萘乙酮	—	56	262	—	236	145
1,3-二苯基-1-丙烯-3-酮	—	58	245	—	168	115
对甲氧基二苯甲酮①	—	62	180	199	—	138
芴　酮	241	83	284	269	—	195
二苯乙二酮	—	95	189	290	244②	237
间羟基苯乙酮③	—	96	—	—	195	—
对羟基苯乙酮③	—	109	261	—	199	145
二苯羟乙酮	—	137	245	—	206	151
2,4-二羟基苯乙酮③	—	147	—	—	218	199
间硝基苯乙酮	—	81	228	—	257	132
邻氯苯乙酮	228	228	206	215	160	113
间氯苯乙酮	228	—	—	176	232	88
对氯苯乙酮	236	—	231	239	201	95
ω-溴代苯乙酮	—	51	220	—	146	90
ω-氯代苯乙酮	245	54	215	—	156	89
对氯二苯酮①	—	78	185	—	—	156

① 二苯甲酮中各苯的 $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ 的对位上带有—OCH_3 或—Cl。

② 指双缩合衍生物。

③ 这些化合物也显示酚的性质。

表 7-37　醌及其衍生物的熔点/℃[10]

醌	颜色	熔点	2,4-二硝基苯腙	对硝基苯腙	缩氨基脲	肟	氢醌乙酸酯
对苯醌	黄	116	186(一元) 231(二元)	—	166(一元) 178(一元) 243(二元)②	240(二元)	123
1,4-萘醌	黄	118	278(一元)	279(一元)①	247(一元)	—	128
1,2-萘醌	红	147	—	235(一元)	184(一元)	110(一元) 169(一元)	105
9,10-菲醌	橙	208	313(一元)	245(一元)	220(一元)	158(一元)	202
苊醌	黄	261	—	247(一元)	193(一元) 271(二元)	230(一元)	—
9,10-蒽醌	黄	286	—	—	—	224(一元)	260
茜素 (1,2-二羟基蒽醌)	橙	290	—	—	—	—	182
2,3,5,6-四氯苯醌	黄	290	—	—	—	—	251

① (一元)是指一元缩合产物(如单肟等)。

② (二元)是指二元衍生物(如双肟等)。

二、酯和内酯

表 7-38　不同类型的酯及内酯的水解过程

类　型	制 备 步 骤 及 注 意 事 项
(1) 简单脂肪酸酯	① 简单脂肪酸酯(2～3g)，可与 $w_{(NaOH)}=20\%$的氢氧化钠水溶液(25ml)加热回流 0.5～1h 而水解 ② 若生成的醇不大于 5 个碳原子，则反应混合物成均相，可尝试从碱性溶液中蒸馏出游离的醇。若醇是挥发性的，用醚从馏液中萃取；若醇是非挥发性的，则用醚从碱性残液中萃取，碱性残液再用浓盐酸酸化，即可析出游离酸。冷却后酸可结晶析出，否则需用醚萃取 ③ 游离酸和醇的鉴定请参阅本节的第六和第四部分 ④ 此步骤不适于分离溶于水而不溶于醚的酸。此时不需析离游离的酸，利用羧酸盐溶液即可直接制备衍生物(见酸的 *S*-苄基硫脲盐衍生物的制备)
(2) 芳香酸酯	按(1)法处理，但有的芳香酸酯需与 $\phi_{KOH}=10\%$的氢氧化钾乙醇溶液加热回流 1h，使其水解，因为用乙醇作溶剂，不能从酯中分离出低分子量的醇，故只能依靠酸的特性进行鉴定
(3) 酚　酯	酚酯水解生成酸和酚，酸、酚在碱中能形成盐。只要通入二氧化碳使溶液呈酸性，酚便可被水汽蒸出或萃取出，然后依照本节的第八部分鉴定酚
(4) 内　酯	内酯在碱中能水解成羟基酸的盐，但酸化时即重新变成内酯
(5) 难水解的酯	将不能被碱的水溶液和乙醇溶液水解的酯加到氢氧化钾(1g)中，溶于二缩乙二醇(5ml)和水(0.2ml)的混合液中，加热回流 10min，冷却，选择(1)、(2)或(3)中最适合的步骤进行操作

表 7-39　芳香酸酯和内酯的熔、沸点④[10]

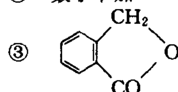
酯	沸点/℃	酯	沸点/℃
乙酸苯酯	196	对甲氧基苯甲酸甲酯	45
苯甲酸甲酯	198	乙酸-1-萘酯	49
甲酸苄酯	203	(±)2-羟基苯乙酸甲酯	58
乙酸邻甲苯酯	208	香豆素(内酯)	67
丙酸苯酯	211	间羟苯甲酸甲酯①	70
乙酸间甲苯酯	212	苯乙酸甲酯	216
乙酸对甲苯酯	212	苯甲酸异丙酯	218
苯甲酸乙酯	213	丙酸苄酯	222
邻甲基苯甲酸甲酯	213	水杨酸甲酯①	224
间甲基苯甲酸甲酯	215	苯乙酸乙酯	228
乙酸苄酯	216	苯甲酸丙酯	230
苯甲酸丁酯	248	水杨酸乙酯①	234
苯甲酸异戊酯	262	水杨酸异丙酯①	237
水杨酸丁酯①	268	丁酸苄酯	238
对甲氧基苯甲酸乙酯	269	水杨酸丙酯①	239
苯甲酰基乙酸乙酯	269	苯甲酸异丁酯	241
肉桂酸乙酯 ($PhCH=CHCO_2C_2H_5$)	271	乙酸-2-萘酯	70②
间苯二酚二乙酸酯	278	间羟苯甲酸乙酯①	72
		肉桂酸苯酯	72
邻苯二甲酸二甲酯	282	乙二醇二苯甲酸酯	73
邻苯二甲酸二乙酯	298	苯酞(内酯)③	73
苯乙酸苄酯	317	水杨酸-2-萘酯①	95
水杨酸苯酯	320	对羟基苯甲酸乙酯①	116
苯甲酸苄酯	323	间苯二酚二苯甲酸酯	117
邻苯二甲酸二丁酯	339	丁二酸二苯酯	121
肉桂酸甲酯(沸点 262)	36②	对苯二酚二乙酸酯	123
(±)2-羟基苯乙酸乙酯 ($PhCH(OH)CO_2C_2H_5$)	37	对羟基苯甲酸甲酯①	131
		对苯二甲酸二甲酯	141
肉桂酸苄酯	39	1,3,5-苯三酚三乙酸酯	165
邻苯二甲酸二苄酯	42	邻硝基苯甲酸甲酯	275
丁二酸二苄酯	42	邻硝基苯甲酸乙酯	30
水杨酸苯酯①	43	间硝基苯甲酸乙酯	41
肉桂酸肉桂酯	44	邻硝基肉桂酸乙酯	44
对苯二甲酸二乙酯	44	邻硝基肉桂酸甲酯	72

续表

酯	沸点/℃	酯	沸点/℃
间硝基肉桂酸乙酯	78	间氯苯甲酸甲酯(沸点231)	21
间硝基苯甲酸甲酯	78	对氯苯甲酸甲酯	43
间硝基肉桂酸甲酯	123	溴代酯	
对硝基肉桂酸乙酯	137	邻溴苯甲酸甲酯	244
对硝基肉桂酸甲酯	161	邻溴苯甲酸乙酯	254
邻氯苯甲酸甲酯	234	间溴苯甲酸乙酯	259
对氯苯甲酸乙酯	238	对溴苯甲酸乙酯	263
邻氯苯甲酸乙酯	243	间溴苯甲酸甲酯	29
间氯苯甲酸乙酯	245	对溴苯甲酸甲酯	81

① 显示酚的性质。

② 数字下加"—"线者为化合物的熔点数据。

③ 

④ 对硝基苯甲酸酯和3,5-二硝基苯甲酸酯列于表7-44、7-45和7-59中。苯甲酸芳酯列于表7-59中。3-硝基邻苯二甲酸酯列于表7-44和7-45中,含氮或卤素的酯列于表末,但氨基酸酯被当作胺处理(参见表7-67)。

表7-40 脂肪酸酯和内酯的熔、沸点[10]

酯	沸点/℃	酯	沸点/℃
甲酸甲酯	32	甲酸戊酯	132
甲酸乙酯	54	3-甲基丁酸乙酯	134
乙酸甲酯	57	丙酮酸甲酯	136
甲酸异丙酯	68	[CH_3COCO_2Me]	
乙酸乙烯酯	72	丙酸异丁酯	137
($CH_3COCH=CH_2$)		2-丁烯酸乙酯	138
乙酸乙酯	77	乙酸异戊酯	142
丙酸甲酯	79	[$CH_3COOCH_2CH_2CH(CH_3)_2$]	
甲酸丙酯	81	2-甲氧基乙酸乙酯	144
甲酸烯丙酯	83	丁酸丙酯	144
($HCOOCH_2CH=CH_2$)		丙酸丁酯	145
丙烯酸甲酯	85	戊酸乙酯	145
碳酸二甲酯	90	原甲酸三乙酯	145
[$CO(OCH_3)_2$]		[$HC(OCH_2CH_3)_3$]	
乙酸异丙酯	91	乳酸甲酯	145
2-甲基丙酸甲酯	92	[$CH_3CH(OH)CO_2CH_3$]	
乙酸叔丁酯	97	乙酸戊酯	146
甲酸异丁酯	98	碳酸二异丙酯	147
丙酸乙酯	98	[$CO(CH(CH_3)_2)_2$]	
丙烯酸乙酯	101	2-甲基丙酸异丁酯	149
原甲酸三甲酯	101	乳酸乙酯	154
[$HC(OCH_3)_3$]		[$CH_3CH(OH)CO_2C_2H_5$]	
乙酸丙酯	101	丙酮酸乙酯	155
丁酸甲酯	102	[$CH_3COCO_2C_2H_5$]	
乙酸烯丙酯	103	丁酸异丁酯	157
($CH_3COOCH_2CH=CH_2$)		丙酸异戊酯	160
甲酸丁酯	107	2-羟基乙酸乙酯	160
2-甲基丙酸乙酯	110	[$HOCH_2CO_2C_2H_5$]	
乙酸仲丁酯	111	甲酸环己酯	162
丙酸异丙酯	111	丁酸丁酯	165
乙酸异丁酯	116	乳酸异丙酯	168
丁酸乙酯	120	[$CH_3CHOHCO_2CH(CH_3)_2$]	
丙酸丙酯	122	乙酰乙酸甲酯①	170
甲酸异戊酯	123	($CH_3COCH_2CO_2CH_3$)	
[$HCOOCH_2CH_2CH(CH_3)_2$]		乙酸环己酯	175
乙酸丁酯	125	丁酸异戊酯	178
碳酸二乙酯	126	丙二酸二甲酯	181
[$CO(OC_2H_5)_2$]		乙酰乙酸乙酯①	181
戊酸甲酯	127	[$CH_3COCH_2CO_2C_2H_5$]	
丁酸异丙酯	128	乙二醇单乙酸酯	183

续表

酯	沸点/℃	酯	沸点/℃
草酸二乙酯	186	硬脂酸乙酯(C_{18}酸)	33
草酸二异丙酯	189	草酸二甲酯	53
乙二醇二乙酸酯	190	(+)-酒石酸二甲酯	61
丁二酸二甲酯	196	柠檬酸三甲酯	78
丙二酸二乙酯	198	氯甲酸甲酯	73
γ-丁内酯	204	氯甲酸乙酯	93
草酸二丙酯	213	氯乙酸甲酯	129
丁二酸二乙酯	218	氯乙酸乙酯	142
顺丁烯二酸二乙酯	223	2-氯丙酸乙酯	146
草酸二丁酯	243	三氯乙酸甲酯	152
丁二酸二丙酯	246	三氯乙酸乙酯	164
甘油三乙酸酯	258	溴乙酸甲酯	144
(+)-酒石酸二乙酯	280	溴乙酸乙酯	159
柠檬酸三乙酯	294	2-溴丙酸乙酯	162
棕榈酸乙酯(C_{16}酸)	24②	3-溴丙酸乙酯	179

① 也可见表 7-61。
② 数字下加“—”者为化合物的熔点数据。

三、碳水化合物

表 7-41 碳水化合物及其衍生物的某些物理常数[10]

碳水化合物	α_m/ $mol \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$	乙酸酯熔点/℃		形成脎的时间 t/min
		α	β	
D-(−)-果糖	−1.60	70	109	2
D-(−)-细胞核糖	−0.38	—	—	—
D-(+)-龙胆二糖	+0.17	188	192	—
D-(+)-甘露糖	+0.24	74	115	0.5
D-(+)-纤维糖	+0.61	228	202	—
D-(+)-葡萄糖	+0.91	112	134	5
D-(+)-乳糖	+0.92	152	100	冷却即有脎出现
D-(+)-蔗糖	+1.15	70	—	30
D-(+)-半乳糖	+1.41	95	142	19
L-(+)-阿拉伯糖	+1.83	—	—	9
D-(+)-麦芽糖	+2.25	125	158	冷却即有脎出现

表 7-42 碳水化合物衍生物的制备

产物	制备步骤及注意事项
乙酸酯	(1) 酸催化(氯化锌)形成 α-乙酸酯 ① 在 50ml 圆底烧瓶中放置醋酐(10ml)和粉状(或粒状)无水氯化锌(0.5g),水浴上加热回流 5min ② 加入碳水化合物(0.3g),再加热 1h,搅拌倒入 100ml 的冰水中,冷却并搅拌至乙酸酯结晶析出 ③ 过滤,用乙醇重结晶 (2) 碱催化(乙酸钠),形成 β-乙酸酯 重复上述操作,用无水乙酸钠(1g)代替氯化锌,加热总时间为 2h
苯脎	(1) 脎的熔点和物理外观无助于碳水化合物的鉴定,但标准条件下形成脎的时间可能有助于鉴定 (2) 蔗糖形成的脎是葡萄糖脎,用吸量管吸取 5ml 水放于清洁的试管中,加入蔗糖(0.25g)、结晶的乙酸钠(0.75g)和分析纯的苯肼盐酸盐(0.5g),将此试管置于沸水中,注意形成脎的时间(见表 7-41)

四、醇

表 7-43 醇衍生物的制备

产物	制备步骤及注意事项
3,5-二硝基苯甲酸酯	(1) 3,5-二硝基苯甲酰氯的制备 ① 将约 1g3,5-二硝基苯甲酸和五氯化磷放于试管中混和，加热即有氯化氢激烈逸出(此操作在通风橱中进行)。用玻棒搅拌直至反应平息下去后，继续加热(3～4)min ② 将试管置于冷水中冷却，待混合物变成半固体，将它转移到素烧瓦上，并用刮刀翻动糊状物直至磷酰氯完全被吸收 (2) 3,5-二硝基苯甲酸酯的制备 ① 将醇和等物质的量的 3,5-二硝基苯甲酰氯一起加热。低级脂肪醇略过量影响不大，对于高级脂肪醇，必须避免醇过量，否则在衍生物结晶时将会遇到困难 ② 在试管中将两反应物混和，并在沸水浴中加热，(3～5)min 后氯化氢停止逸出。(另一方法是将 2ml 吡啶加到反应混合物中加热回流。此法不会有氯化氢逸出。倒入水中，滤出残物，继续进行如下操作)。冷却后用碳酸氢钠水溶液洗涤残物以除去 3,5-二硝基苯甲酸(熔点 207℃)，再用乙醇、氯仿或苯重结晶
对硝基苯甲酸酯	对硝基苯甲酸酯可采用与 3,5-二硝基苯甲酸酯类似方法制备，但以吡啶改良法为优
1-萘基氨基甲酸酯	(1) 异氰酸-1-萘酯试剂必须防水保护，醇也必须干燥。低级脂肪醇或液体二元醇可能含有较多的水分，使用前，可用少量无水硫酸镁处理数分钟 (2) 将醇(1g)和异氰酸-1-萘酯放于试管中 在油浴(100℃)中加热(5～10)min 后冰浴冷却 (3) 用玻棒搅拌混合物至产生结晶，后用石油醚〔沸点(60～80)℃〕或四氯化碳重结晶。若热的重结晶溶液中出现残留物，可能是 *N*,*N'*-双(1-萘基)脲，它是由水与试剂反应产生的，应将它过滤弃去
3-硝基邻苯二甲酸单酯	(1) 3-硝基邻苯二甲酸酐 将 3-硝基邻苯二甲酸(1g)与乙酐(2ml)，回流 15min 后，用冰盐浴冷却，滤出 3-硝基邻苯二甲酸酐，并用少量醚洗涤，防湿保存 (2) 3-硝基邻苯二甲酸单酯 对于低级脂肪醇，能迅速生成上述产物。将试剂(1g)和醇(0.5g)在水浴上加热 30min，后用水重结晶产物 对于高级醇，可将试剂(1g)，醇(0.5g)和甲苯(5ml)一起回流(2～3)h 或者至溶液均相，后置于冰盐浴中冷却。滤出产物，用乙醇水溶液重结晶

表 7-44 脂肪醇及其衍生物的熔、沸点/℃[10]

醇	沸点	3,5-二硝基苯甲酸酯	对硝基苯甲酸酯	1-萘基氨基甲酸酯	3-硝基邻苯二甲酸单酯
甲醇	65	109	96	124	153
乙醇	78	94	57	79	157
2-丙醇	82	122	110	106	153
叔丁醇	83	142	116	101	—
烯丙醇 (CH_2=$CHCH_2OH$)	97	50	28	109	124
正丙醇	97	75	35	80	145
仲丁醇	99	76	25	98	131
2-甲基-2-丁醇	102	118	85	72	—
异丁醇	108	88	68	104	179
3-甲基-2-丁醇	113	76	—	109	127
2,2-二甲基-1-丙醇	113	—	—	100	—
3-戊醇	116	100	—	95	121
正丁醇	118	64	36	72	147
2-戊醇	119	62	—	76	103
2-甲基-1-丁醇	129	70	—	82	158
异戊醇	132	62	—	68	166
2-乙氧基乙醇	135	76	—	67	121
3-己醇	135	77	—	—	—
正戊醇	138	46	—	68	136
环戊醇	141	115	62	118	—

续表

醇	沸　点	3,5-二硝基苯甲酸酯	对硝基苯甲酸酯	1-萘基氨基甲酸酯	3-硝基邻苯二甲酸单酯
正己醇	156	61	—	59	124
环己醇(熔点 25)	161	113	50	129	160
呋喃甲醇	170	81	76	129	—
正庚醇	176	48	—	62	127
1,2-丙二醇	189	—	127	—	—
正辛醇	194	62	—	66	128
乙二醇	198	169	141	176	—
正壬醇	214	52	—	65	125
1,3-丙二醇	215	178	119	164	—
异冰片	216	—	138	—	130
牻牛儿醇	230	63	35	48	117
正癸醇	231	57	30	71	123
2,2'-二羟乙醚	244	149	—	122	—
丙三醇	290d①	—	188	192	—
正十二醇	24②	60	45	80	124
α-萜品醇	35	79	97	152	—
叶呐醇	38	175	(双乙酸酯熔点 65)		
正十四醇	39	67	51	82	123
薄荷醇	42	135	62	120	—
正十六醇	50	66	52	82	120
2-丁炔-1,4-二醇	55	191	—	—	—
正十八醇	59	66	64	89	119
胆固醇③	148	—	—	160	—
(+)-莰醇	208	154	153	127	—
1-氯-2-丙醇	127	77	—	—	—
2-氯乙醇	129	95	56	101	98
2-氯-1-丙醇	134	75	—	—	—
1-溴-2-丙醇	148	—	—	—	—
2-溴乙醇	155	—	—	86	175

① d 为在该温度下分解。
② 数字下有"—"线者为化合物的熔点数据。
③ 乙酸酯熔点为 149℃。

表 7-45　芳香醇及其衍生物的熔、沸点/℃[10]

醇	沸　点	3,5-二硝基苯甲酸酯	对硝基苯甲酸酯	1-萘基氨基甲酸酯	3-硝基邻苯二甲酸单酯
1-苯乙醇①	203	94	43	106	—
苄醇($PhCH_2OH$)	205	113	86	134	176
1-苯-1-丙醇②	219	—	60	102	—
2-苯乙醇	220	108	63	119	123
3-苯-1-丙醇	237	92	46	—	117
肉桂醇(熔点 33)	257	121	78	114	—
对甲氧基苄醇(熔点 25)	259	—	94	—	—
二苯基甲醇	69④	149	131	136	—
二苯羟乙酮	137	—	123	140	—
三苯甲醇⑤	162	—	—	—	—

①② 与稀酸加热时易迅速失水,分别生成苯乙烯或甲基苯乙烯。
③ 与乙酰氯和石油醚加热回流 10min 则转变成氯化物(熔点为 108℃),冷却,过滤,防湿保存。
④ 数字下有"—"者为熔点数据。

五、醚 和 烃

表 7-46 醚和烃衍生物的制备

产　物	制 备 步 骤 及 注 意 事 项
3,5-二硝基苯甲酸酯	(1) 该反应只适用于对称脂肪醚，不对称醚可由沸点数据作出明确的鉴定 (2) 将醚(1g)、3,5-二硝基苯甲酰氯(0.5g)和无水(粒状)氯化锌(0.1g)一起回流。冷却后，用碳酸氢钠水溶液洗涤残物，再用乙醇、氯仿或苯重结晶。并查阅表 7-47 中所列这些酯的熔点
苦味酸盐	(1) 该方法适用于芳醚和烃。单环芳烃的苦味酸盐一般只能在溶液中形成，不适合作衍生物。在制备烃的苦味酸盐之前，请参阅有关衍生物的物理常数表 (2) 将烃或醚的未知物(0.5g)溶于尽量少的热乙醇或苯中，将相同质量的苦味酸溶于尽量少的相同热溶剂中。将该两种热溶液混合时，电荷转移络合物立即形成 (3) 冷却，滤出产物，用少量乙醇洗涤，若苦味酸盐颜色发生变化(即分解)，就停止洗涤。烃的苦味酸盐常常会发生分解，不要去重结晶
芳酰苯甲酸	(1) 芳烃与邻苯二甲酸酐进行弗-克酰化反应生成邻芳酰苯甲酸。对这些衍生物的红外光谱进行研究得知，它们不是以酮酸形式，而是以内醚的形式存在 (2) 这些酸的物质的量也可按本节第六部分所述的方法测定 (3) 将二氯甲烷(10ml)和未知烃(1g)置于 50ml 圆底烧瓶中，再加入邻苯二甲酸酐(1.2g)和新购的粉状三氯化铝(2.5g)，在水浴上回流 30min，后倒入冰(10g)和浓盐酸(10ml)的混合物中 (4) 再将全部溶液转移到分液漏斗中，加时振摇至所有铝盐溶解。丢弃下层水层，小心加入稀碳酸钠溶液，摇动分液漏斗，至不再有二氧化碳产生 (5) 分出碳酸盐水层，内含衍生物的钠盐，慢慢用浓盐酸酸化，滤出游离的邻芳酰苯甲酸，再用乙醇水溶液重结晶
硝基衍生物	(1) 该方法适用于芳醚和烃。如果不能确定未知物是何物时，不要一开始就进行硝化反应 (2) 硝化反应须在通风橱内进行。试验前不可能预料未知物所需硝化条件，下面 A、B、C 三种方法可供参考。首先试验 A 法，若 A 法不能得到固体硝化产物，可试 B 法，最后试 C 法 A：将浓硫酸(5ml)慢慢加到浓硝酸(5ml)中，冷至室温。摇动烧瓶的同时，慢慢加入未知物(0.5g)，若未知物是能迅速溶解的液体，可让混合物在室温下放置 15min，后抽取小部分倒入水中。若有沉淀生成，把全部混合物倒入水(50ml)中。若不生成沉淀，将混合物于 60℃加热 30min，再抽样倒入水中。若仍没有沉淀生成，将混合物在接近沸点的温度下加热 5min。冷却后，慢慢倒入水(50ml)中。滤出固体残物，用乙醇重结晶。若没有发生硝化反应，可用 B 法 B：将未知物(0.5 g)溶于冰醋酸(10ml)中，溶液置于冰浴中冷却，慢慢加入发烟硝酸(5ml，处理时要小心)。混合物在沸水浴中加热 15min，取少量样品按 A 法试验。若没有反应发生，可加热至沸，持续 5min，冷却后再试。若仍需进一步反应，再加热至沸，在近沸点的温度下继续加热 15min。冷却后慢慢倒入水中，如 A 法继续操作。若没有发生硝化反应，可用 C 法 C：慢慢将浓硫酸(5ml)加到发烟硝酸(5ml)中，将溶液置于冰中冷却，在搅拌下再慢慢加入未知物，然后在沸水浴中使温度逐渐升至 100℃。抽样进行与 A 法类似的试验。于 100℃保温至硝化反应发生，或者保温 30min，然后冷却，再慢慢注入到水(50ml)中，接着按 A 法操作
溴代衍生物	(1) 该方法适用于芳醚 (2) 将未知物(0.5g)溶解或悬浮于氯仿(5～10ml)中，慢慢加入溴的氯仿溶液，加入速度与溴退色速度相同。在 60℃水浴上加热，再加入溴-氯仿溶液，至溴的颜色不再消失 (3) 蒸出氯仿，用稀碳酸钠水溶液洗涤产物，用乙醇重结晶
芳酸	(1) 该方法适用于具有烃基侧链的芳醚和芳烃 (2) 将 50ml $w_{(Na_2CO_3)}=10\%$的碳酸钠溶液、未知物(1.5g)和高锰酸钾(4g)放于圆底烧瓶中加热回流。多数情况下，样品 1h 后就能氧化完全 (3) 冷却混合物，慢慢加入固体亚硫酸氢钠(5g)，煮沸 5min。滤出二氧化锰，再将滤液冷却，用浓盐酸酸化即有二氧化碳放出 (4) 在冰盐浴中冷却混合物，滤出游离的羧酸。如果在 0℃时没有羧酸沉淀析出，可用醚萃取。再用水或乙醇水溶液重结晶。二烃基芳烃和二烃基芳醚通常生成二元羧酸

烷烃和烯烃类化合物通常不易制得对鉴定有用的衍生物，其最可靠的鉴定方法是气相色谱法和质谱法。核磁共振波谱法也是可靠的鉴定方法，特别是对于它们中的简单化合物鉴定更为重要。

表 7-47 芳香醚及其衍生物的熔、沸点/℃[10]

醚	沸点	苦味酸盐	硝基衍生物	溴代衍生物
呋喃	32	—	—	—
苯甲醚($PhOCH_3$)	154	81	87(2,4-)	61(2,4-)
苯乙醚($PhOC_2H_5$)	170	92	58(4-)	—
甲基苄基醚	171	116	—	—
邻甲氧基苯	171	119	—	—
对甲氧基苯	175	89	—	—
间甲氧基苯	177	114	—	—
1,2-环氧乙基苯	192	—	—	—
邻甲氧基苯酚①(熔点 28)	205	88	—	116(4,5,6-)
邻二甲氧基苯	206	57	—	93(4,5-)
间二甲氧基苯	217	58	72(2,4-) 157(4,6-)	140(4,6-)
二苯醚(熔点 28)	259	110	144(4,4′-)	55(4,4′-)
1-甲氧基萘	271	129	混合物	55(2,4-)
1-乙氧基萘	280	119	混合物	48(4-)
2-乙氧基萘(沸点 282)	37②	101	—	66(1-) 94(1,6-)
对二甲氧基苯	72	—	49(2-)	—
2-甲氧基萘	73	117	128(1-)	混合物
间氯苯甲醚	194	—	—	—
邻氯苯甲醚	195	—	95	—
对氯苯甲醚	198	—	98	—
邻溴苯甲醚	210	—	106	—
间溴苯甲醚	211	—	—	—
对溴苯甲醚	215	—	88	—

① 显示酚的性质。

② 数字下有“—”者为熔点数据。

表 7-48 芳香烃及其衍生物的熔、沸点/℃[10]

烃	沸点	熔点	苦味酸盐	芳酰苯甲酸	硝基衍生物
苯	80	—	—	128	90(1,3-)
甲苯	111	—	—	138	70(2,4-)
乙苯	135	—	97	128	37(2,4,6-)
对二甲苯	138	—	—	132	139(2,3,5-)
间二甲苯	139	—	—	126	183(2,4,6-)
苯乙炔	140	—	—	—	—
邻二甲苯	144	—	—	167	118(4,5-)
苯乙烯 ($PhCH=CH_2$)	146	—	—	—	—
异丙苯	153	—	—	134	109(2,4,6-)
正丙苯	159	—	103	126	—
1,3,5-三甲苯	164	—	97	212	235(2,4,6-)
叔丁苯	169	—	—	—	62(2,4-)
1,2,4-三甲苯	169	—	97	149	185(3,5,6-)
对甲基异丙苯	177	—	—	124	54(2,6-)
茚	182	—	98	—	—
1,2,3,4-四氢萘	207	—	—	154	95(5,7-)
1-甲萘	241	—	141	168	71(4-)
二苯甲烷	262	25	—	—	172(2,2′,4,4′-)
2-甲基萘	241	34	115	190	81(1-)
联苯	255	70	—	220	234(4,4′-)
萘	218	80	150	173	61(1-)
苯并萘	—	85	110	—	—
三苯甲烷	358	92	—	—	212(4,4′,4″-)

续表

烃	沸点	熔点	苦味酸盐	芳酰苯甲酸	硝基衍生物
苊烯	—	93	202	—	—
苊	278	95	162	200	101(5-)
菲	340	100	143	—	—
萤蒽	—	110	185	—	—
芴	294	114	84	228	156(2-)
顺二苯乙烯	136/10①	150/17①	—	—	—
反二苯乙烯	306	124	95	—	—
芘	—	149	227	—	—
1,1-联萘	—	160	145	—	—
2,2'-联萘	—	188	184	—	—
蒽	340	216	138	—	—
䓛	448	254	273	214	—
苝	—	274	222	—	—

① 10、17 表示在该压力(mmHg)下达到该沸点和熔点;10mmHg 相当于 1333Pa,17mmHg 相当于 2267Pa。

表 7-49 脂肪醚的沸点/℃[10]

醚	沸点	醚	沸点	醚	沸点
乙醚	35	二正丙醚	90	二正丁醚	141
四氢呋喃	65	乙基正丁基醚	92	2-2'-二甲氧基乙醚	162
二异丙醚	68	1,4-二氧六环	101	2,2'-二乙氧基乙醚	187
甲基正丁基醚	70	二仲丁醚	121	二正戊醚	187
乙二醇二甲醚	83	乙二醇二乙醚	123		
四氢哌喃	88	二异丁醚	123		

表 7-50 烷烃和环烷烃的熔、沸点/℃[10]

烃	沸点	烃	沸点	烃	沸点
2-甲基丁烷	28	甲基环己烷	101	异戊基环己烷	193
(异丁烷)		环庚烷	119	顺十氢萘	194
戊烷	36	辛烷	125	十一烷	196
环戊烷	49	乙基环己烷	130	戊基环己烷	200
2,2-二甲基丁烷	49	甲基环庚烷	134	1,2,3,4-四氢萘	207
2,3-二甲基丁烷	58	壬烷	151	十二烷	216
2-甲基戊烷	60	丙基环己烷	155	十三烷	235
己烷	69	异丙基环己烷	155	联环己烷	237
甲基环戊烷	72	2,7-二甲基辛烷	160	十四烷	254
环己烷	81	反对蓋烷	161	十五烷	270(熔点 10)
2-甲基己烷	90	顺对蓋烷	169	十六烷	280(熔点 18)
3-甲基己烷	92	癸烷	174	十八烷	308(熔点 28)
庚烷	98	丁基环己烷	177		
2,2,4-三甲基戊烷	99	反十氢萘	185		

表 7-51 烯烃和环烯烃的熔、沸点/℃[10]

烃	沸点	烃	沸点	烃	沸点
1-戊烯	30	环戊烯	44	环庚烯	114
2-甲基-1-丁烯	31	1,5-己二烯	59	1-辛烯	121
2-甲基丁二烯	34	1-己烯	64	环辛四烯	141
(异戊二烯)		反-2-己烯	68	1-壬烯	147
反 2-戊烯	36	顺-2-己烯	69	α-蒎烯	156
顺 2-戊烯	37	2,3-二甲基丁二烯	69	莰烯	160(熔点 51)
2-甲基-2-丁烯	39	1,3-环己二烯	80	双环戊二烯①	170(熔点 32)
环戊二烯①	41	环己烯	83	二戊烯	178
1,3-戊二烯	42	1-庚烯	94	[(±)-苧烯]	

① 环戊二烯在室温下迅速发生狄尔斯-阿德反应,主要生成双环戊二烯;高温下分馏时,反应易逆转使单体环戊二烯再生。

表 7-52 炔烃的沸点/℃[10]

烃	沸点	烃	沸点	烃	沸点
1-戊炔	40	2-已炔	84	1-辛炔	126
2-戊炔	56	1-庚炔	100	苯乙炔	144
1-已炔	71	3-庚炔	106	1-壬炔	151
3-已炔	82	2-庚炔	112	1-癸炔	174

六、羧 酸

表 7-53 羧酸衍生物的制备

产 物	制 备 步 骤 及 注 意 事 项
S-苄基硫脲盐	(1) 将酸(0.5g)溶于尽量少的稀氢氧化钠溶液中，加入1滴酚酞作指示剂，再滴入稀盐酸直至酚酞颜色刚好消失，以消除过量的碱。此时的溶液实质上是羧酸钠的中性溶液 (2) 将上述溶液加热至接近沸腾，在搅拌下加入固体的氯化-*S*-苄基硫脲盐(1g)，慢慢冷却，衍生物即结晶析出。过滤后用少量冰水洗涤，放于滤纸上干燥，或置于真空干燥器中干燥 (3) 不要将获得的衍生物进行重结晶，也不要放在烘箱中干燥，否则会使其分解
酰基苯胺	(1) 羧酸的酰氯可由未知物(0.5g～1.0g)与亚硫酰氯(5ml)和数滴吡啶一起回流 30min 而制得。此反应要在通风橱中进行。过量的亚硫酰氯可蒸馏除去(沸点 79℃)，然后加入苯(5ml)，再蒸出苯以除去残余的亚硫酰氯 (2) 将苯胺(1ml)加到由(1)制得的粗酰氯中，通常立即形成酰基苯胺。如果反应不明显，可在水浴上加热 10min。若结晶不析出，可在冰浴中冷却，然后过滤，用乙醇或乙醇水溶液重结晶
酰基对甲苯胺	操作步骤与制备酰基苯胺类似，只需将对甲苯胺代替苯胺
酰胺	操作步骤与制备酰基苯胺类似，但需将相对密度为 0.88 的氨水滴加到粗酰氯中，用无水乙醇结晶为佳
对溴苯乙酮酯	按前述操作(见 *S*-苄基硫脲盐)制得羧酸盐的中性溶液，再加入 α-溴代对溴苯乙酮(0.5g)的乙醇(5ml)溶液。可回流 1h(二元羧酸、三元羧酸可分别回流 2 或 3h)。冷却至衍生物结晶析出。过滤，用乙醇重结晶 本试剂对皮肤和眼睛有强烈刺激，处理时须小心。加热回流应在通风橱中进行
对硝基苄酯	与制备对溴苯乙酮酯类似，只需用对硝基苄溴代替 α-溴代对溴苯乙酮。处理时也须小心

表 7-54 芳香族羧酸及其衍生物的熔点/℃[10]

酸	熔 点	*S*-苄硫脲盐	酰基苯胺	酰基对甲苯胺	酰 胺	对溴苯乙酮酯	对硝基苄 酯
3-苯基丙酸	48	172	98	135	105	104	36
苯乙酸	76	165	118	136	157	89	65
苯氧乙酸	99	—	101	—	101	148	—
邻甲氧基苯甲酸	101	—	131	—	129	—	113
邻甲基苯甲酸	105	146	125	144	143	57	91
间甲氧基苯甲酸	110	—	—	—	—	—	—
间甲基苯甲酸	111	140	126	118	95	108	87
(±)-苯羟乙酸 [$PhCH(OH)CO_2H$]	118	166	152	172	134	—	123
苯甲酸	121	167	162	158	129	119	89
邻苯甲酰苯甲酸	128	—	195	—	165	—	100
肉桂酸 ($PhCH=CHCO_2H$)	133	183	153	168	147	146	117
乙酰水杨酸	135	144	136	—	138	—	90
二苯羟乙酸	150	125	175	190	155	152	100
水杨酸①	159	148	135	156	139	140	98
1-萘甲酸	162	—	163	—	202	—	—
对甲基苯甲酸	178	190	146	160	159	153	104
对甲氧基苯甲酸	184	185	169	186	162	152	132
2-萘甲酸	185	—	170	191	192	—	—

续表

酸	熔 点	S-苄硫脲盐	酰基苯胺	酰基对甲苯胺	酰 胺	对溴苯乙酮酯	对硝基苄 酯
间羟基苯甲酸①	201	140	157	163	167	176	108
邻苯二甲酸	约 208d②	158	251	—	219	153	155
对羟基苯甲酸①	214	145	197	204	162	191	192
2,2′-联苯二甲酸	229	—	230	—	212	—	186
没食子酸①	约 240d	—	207	—	245	—	—
间苯二甲酸	347	216	—	—	280	179	203
对苯二甲酸	300(升华)	204	337	—	—	225	264
含氮酸							
间硝基苯甲酸	141	163	154	162	142	132	142
邻氨基苯甲酸	146	149	131	151	109	—	205
邻硝基苯甲酸	147	159	155	—	175	107	112
4-硝基邻苯二甲酸	165	180	—	—	200	—	—
间氨基苯甲酸	174	—	140	—	111	—	201
2,4-二硝基苯甲酸	183	—	—	—	204	158	142
N-苯甲酰氨基乙酸	187	—	208	—	183	151	136
对氨基苯甲酸	188	—	—	—	114	—	—
间硝基肉桂酸	205	—	—	—	196	178	174
3,5-二硝基苯甲酸	207	—	234	—	183	159	157
3-硝基邻苯二甲酸	219	219②	234	223	201	—	190
2,4,6-三硝基苯甲酸	228	—	—	—	264	—	—
对硝基苯甲酸	239	182	211	203	201	136	169
邻硝基肉桂酸	240	—	—	—	185	142	132
对硝基肉桂酸	287	—	—	—	247	191	187
含卤酸							
邻氯苯甲酸	141	177	118	131	141	107	106
邻溴苯甲酸	150	171	141	—	155	102	110
间溴苯甲酸	155	168	146	—	155	126	105
间氯苯甲酸	158	155	124	—	134	117	107
邻碘苯甲酸	162	—	141	—	184	110	111
2,4-二氯苯甲酸	164	—	—	—	194	—	—
间碘苯甲酸	187	—	—	—	186	128	121
对氯苯甲酸	243	223	194	—	179	126	130
对溴苯甲酸	252	—	197	—	189	134	141
对碘苯甲酸	270	—	210	—	218	146	141

① 也生成酚的衍生物，见表 7-59。
② 表示分解。

表 7-55 脂肪族羧酸及其衍生物的熔、沸点/℃[10]

酸	沸 点	熔 点	S-苄硫脲盐	酰基苯胺	酰基对甲苯胺	酰 胺	对溴代苯乙酮酯	对硝基苄 酯
甲酸	101	—	151	50	53	—	140	31
乙酸	118	16	136	114	153	82	86	78
丙烯酸 (CH_2=CHCOOH)	140	—	—	105	141	85	—	—
丙酸	141	—	152	106	126	79	63	31
2-甲基丙酸	154	—	149	105	109	129	77	—
丁酸	163	—	149	96	75	115	63	35
丙酮酸 (CH_3COCO_2H)	165d	13	—	104	130	125	—	—
顺 2-丁酸	165	15	—	102	—	102	—	—
3-甲基丁酸	176	—	159	110	109	136	68	—
戊酸	186	—	156	63	74	106	75	—
甲氧基乙酸	203	—	—	58	—	96	—	—
己酸	205	—	159	—	74	100	72	—
乙氧基乙酸	207	—	—	95	—	82	104	—

续表

酸	沸　点	熔　点	S-苄硫脲盐	酰基苯胺	酰基对甲苯胺	酰　胺	对溴代苯乙酮酯	对硝基苄　酯
庚酸	223	—	—	71	80	96	72	—
环己烷甲酸	233	31	—	144	—	186	—	—
辛酸	239	16	157	57	70	107	67	—
壬酸	254	12	—	57	84	99	69	—
癸酸	269	31	—	70	78	108	67	—
乳酸 [$CH_3CH(OH)CO_2H$]	122/15①	18	18	59	107	79	113	—
十二酸	—	43	141	78	87	99	76	—
十四酸	—	58	139	84	93	103	81	—
十六酸	—	63	141	91	98	106	86	43
油酸	223/10①	14	—	41	43	76	45	—
硬脂酸	—	70	143	94	102	109	90	—
反 2-丁烯酸	189	72	172	118	132	160	95	67
羟基乙酸 ($HOCH_2CO_2H$)	—	79	146	97	143	120	138	107
戊二酸	—	98	161	224	218	175	137	69
柠檬酸(水合)	—	100	—	199	189	215	148	102
(+)或(−)苹果酸	—	101	124	197	207	157	179	124
草酸(二水合)	—	101	198	246	268	419d	242	204
顺丁烯二酸	—	135	163	187	142	181	168	89
丙二酸	—	135d②	147	225	253	170	—	86
内消旋酒石酸	—	140	—	—	—	190	—	93
己二酸	—	152	163	239	241	220	155	106
(+)或(−)酒石酸	—	170	—	264	—	196	216	163
丁二酸	—	185	154	230	255	260	211	88
(+)-樟脑酸	—	187	—	226	—	193	—	67
(±)-酒石酸	—	206	—	—	—	226	—	147
反丁烯二酸	—	286③	176,195	314	—	226	—	151
含氮或卤素的酸								
氰乙酸	—	66	—	198	—	120	—	—
2-氯丙酸	186	—	—	92	124	80	—	—
二氯乙酸	194	10	178	119	153	97	99	—
2-溴丙酸	206	25	—	99	125	123	—	—
溴乙酸	—	50	—	130	91	91	—	—
三氯乙酸	—	58	148	95	113	141	—	80
氯乙酸	—	63	160	137	162	120	105	—
碘乙酸	—	83	—	144	—	95	—	—

① 表示在该压力(mmHg)下达到沸点;10mmHg 相当于 1333Pa;15mmHg 相当于 2000Pa。
② d 表示分解。
③ 在封管中。

七、酸　酐

表 7-56　酸酐衍生物的制备

产　　物	制备步骤注意事项
酰基苯胺、酰基对甲苯胺、酰胺	这类化合物可通过酸酐与苯胺、对甲苯胺或氨直接反应制得,按本节第六部分所述方法进行即可。对于低级脂肪酸酐,由于提纯困难,此法不是制备酰胺的最有效的方法
水解产物	酸酐可被水(或碱)水解成羧酸(或它的盐),再按本节第六部分羧酸中所述的方法进行鉴定。最简便的方法是制备 S-苄基硫脲盐和对溴苯乙酮酯

表 7-57 羧酸酐的熔、沸点/℃[10]

酸酐	沸点	熔点	酸酐	沸点	熔点
乙酸酐	140	—	苯甲酸酐	360	42
丙酸酐	166	—	间甲基苯甲酸酐	—	71
丁酸酐	198	—	苯乙酸酐	—	72
顺丁烯二酸酐	198	56	对甲基苯甲酸酐	—	95
戊二酸酐	—	56	邻苯二甲酸酐	284	132
丁二酸酐	—	120	1,8-萘二甲酸酐	—	274
(+)-樟脑酸酐	—	220	4-硝基邻苯二甲酸酐	—	119
邻甲基苯甲酸酐	—	39	3-硝基邻苯二甲酸酐	—	164

八、酚和烯醇

表 7-58 酚和烯醇衍生物的制备

产物	制备步骤及注意事项
芳氧乙酸	将酚(1g)与氯乙酸(1.2g)及 2mol·L⁻¹的氢氧化钠溶液(10ml)一起回流 30min。冷却,小心加浓盐酸酸化。在冰盐浴中冷却,至衍生物结晶析出。若无结晶形成,可用少量醚萃取。用水洗涤醚层,再用稀碳酸钠溶液(10ml)从醚中萃取芳氧乙酸,小心用浓盐酸酸化(注意:有二氧化碳气体逸出),滤出衍生物后用水重结晶 该方法不适用于由硝基酚制备芳氧乙酸
苯甲酸酯	将 2mol·L⁻¹的氢氧化钠溶液(20ml)和未知酚(1g)一起置于 50ml 烧瓶中,加入苯甲酰氯(2ml),塞紧烧瓶,并摇动 10min。欲打开活塞,反应可在通风橱中进行。10min 后苯甲酰氯的气味基本可除去 若衍生物未呈固体析出,可在冰中冷却并不断摇动,然后过滤,用乙醇或乙醇水溶液重结晶。简单酚生成相当低熔点的苯甲酸酯,因此不把它们列入其中
对硝基苯甲酸酯	与本节第四部分中醇的操作一样
3,5-二硝基苯甲酸酯	与本节第四部分中醇的操作一样
对甲苯磺酸酯	将酚(1g),对甲苯磺酰氯(1.5g)和吡啶(3ml)的混合物回流 15min,冷却,倒入冰和浓盐酸的混合物中,继续在冰中冷却,直至衍生物结晶析出,过滤,用乙醇重结晶
1-萘氨基甲酸酯	与本节第四部分中醇的操作一样,但首先将数滴吡啶加到反应混合物中
溴衍生物	与本节第五部分中芳醚的操作一样,反应也可在水溶液中进行,并用溴水作试剂。在反应过程中溴衍生物通常易被析离

表 7-59 酚及其衍生物的熔、沸点/℃[10]

酚	沸点	熔点	芳氧乙酸	苯甲酸酯	对硝基苯甲酸酯	3,5-二硝基苯甲酸酯	对甲苯磺酸酯	1-萘氨基甲酸酯	溴代衍生物
水杨醛	167	—	132	—	128	—	64	—	—
间甲酚	202	12	103	55	90	165	56	128	84(三元)
水杨酸甲酯	223	—	—	92	128	—	—	—	—
水杨酸乙酯	231	—	—	80	108	—	—	—	—
间甲氧基苯酚	244	—	114	—	—	—	—	129	104
邻甲氧基苯酚	205	28	119	58	93	142	85	118	116
2,4-二甲基苯酚	211	28	142	38	105	164	—	135	179(三元)
邻甲基苯酚	191	30	152	液体	94	138	55	142	56(二元)
对甲基苯酚	202	36	136	71	98	189	70	146	49(二元)
苯酚	182	42	99	69	126	146	96	133	95(三元)
水杨酸苯酯	—	43	—	81	111	—	—	—	—
2,6-二甲基苯酚	203	49	140	—	99	159	—	—	79
3-羟基-4-异丙基甲苯	233	51	148	33	70	103	71	160	55
对甲氧基苯酚	243	56	111	87	—	—	—	—	—
邻羟基联苯	275	58	—	76	—	—	65	—	—
3,5-二羟基甲苯水合物	289	58	217	88	214	190	—	160	104(三元)
3,4-二甲基苯酚	228	62	163	58	128	181	—	142	171(三元)
3,5-二甲基苯酚	219	68	86	24	109	195	—	—	166(三元)
2,3-二甲基苯酚	218	75	187	—	105	—	—	—	—
2,5-二甲基苯酚	211	75	118	61	88	137	—	173	178(三元)

续表

酚	沸点	熔点	芳氧乙酸	苯甲酸酯	对硝基苯甲酸酯	3,5-二硝基苯甲酸酯	对甲苯磺酸酯	1-萘氨基甲酸酯	溴代衍生物
4-羟基-3-甲氧基苯甲醛	—	81	189	78	—	—	115	—	160
邻羟基苄醇	—	87	120	51	—	—	—	—	—
1-萘酚	279	94	192	56	143	217	88	152	105(二元)
叔丁基苯酚	237	99	86	82	—	—	—	110	—
邻苯二酚	240	105	—	84	169	152	—	175	192(四元)
3,5-二羟基甲苯(无水)	289	108	217	88	214	190	—	160	104(三元)
间羟基苯甲醛	240	108	148	38	—	—	—	—	—
间苯二酚	280	110	195	117	182	201	81	206	112(二元)
对羟基苯甲酸乙酯	—	116	—	94	(见对羟基苯甲酸,表 7-54)				
对羟基苯甲醛	—	116	198	90	—	—	—	—	—
2-萘酚	285	123	154	107	169	210	125	157	84
对羟基苯甲酸甲酯	—	131	—	135	(见对羟基苯甲酸,表 7-54)				
1,2,3-三羟基苯	309	133	198	90	230	205	—	—	158(二元)
1,2,4-三羟基苯	—	140	—	120	(苦味酸酯熔点 96,三乙酸酯熔点 97)				—
水杨酸	—	159	191	132	205	—	—	—	—
对羟基联苯	306	165	—	151	—	—	177	—	—
对苯二酚	286	170	250	199	250	317	159	247	186(二元)
间羟基苯甲酸	—	201	206	70	—	—	—	—	—
对羟基苯甲酸	—	214	278	223	—	—	—	—	—
1,3,5-三羟基苯	—	218	—	174	283	162	—	—	151(三元)
卤代酚									
邻氯苯酚	176	9	145	液体	115	143	74	120	—
邻溴苯酚	195	5	143	—	—	—	78	129	95(三元)
间氯苯酚	214	33	110	71	99	156	—	158	—
间溴苯酚	236	33	108	86	—	—	53	108	—
间碘苯酚	—	40	115	—	133	183	61	—	—
邻碘苯酚	—	43	135	34	—	—	—	—	—
对氯苯酚	217	43	156	86	168	186	71	166	—
2,4-二氯苯酚	210	45	140	96	—	—	125	—	68
对溴苯酚	235	64	159	102	180	191	94	169	95(三元)
2,4,6-三氯苯酚	246	69	182	75	106	136	—	188	—
对碘苯酚	—	94	156	119	—	—	99	—	—
2,4,6-三溴苯酚	—	95	200	81	153	174	113	153	120(四元)
硝基酚									
邻硝基苯酚	216	45	158	59	141	155	83	113	117(二元)
间硝基苯酚	—	97	156	95	174	159	113	167	91(二元)
2,4-二硝基苯酚	—	113	—	132	139	—	121	—	118
对硝基苯酚	—	114	187	142	159	186	97	151	142(二元)
苦味酸	—	122	—	—	—	—	—	—	—

表 7-60 芳香族烯醇及其衍生物的熔、沸点/℃①[10]

化合物	沸点	熔点	缩氨脲	吡唑酮
苯甲酰乙酸乙酯	270	—	125	63
苯甲酰丙酮	262	61	—	63
二苯甲酰甲烷	—	78	—	137

① 含易被检出的烯醇含量的化合物;其沸点(或熔点)是指平衡混合物的。

表 7-61 脂肪族烯醇及其衍生物的熔、沸点/℃①[10]

化合物	沸点	熔点	缩氨脲	吡唑酮
2,4-戊二酮	139	—	—	—
2,4-己二酮	158	—	—	—
乙酰乙酸甲酯	170	—	152	127
乙酰乙酸乙酯	180	—	133	127
1-丙酮二羟酸二乙酯②	250d	—	95	85
草酰乙酸乙酯	125/2266Pa	—	162	—
1,3-环己二酮③	—	106	—	—

① 含易被检出的烯醇含量的化合物；其沸点（或熔点）是指平衡混合物的。

② $CH_3COOCH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2COOCH_3$。

③ 一元苯腙熔点 177℃。

九、胺

表 7-62 胺衍生物的制备

产物	制备步骤及注意事项
苯甲酰胺	苯甲酰胺和苯甲酸酚酯一样（见本节第八部分），也可利用肖藤-鲍门(Schotten-Bauman)苯甲酰化反应制备。若为氨基酸（如邻氨基苯甲酸），则不能使用过量的苯甲酰氯，因为生成的衍生物是羧酸，须藉以酸化碱性溶液才能游离析出，过量的苯甲酰氯生成苯甲酸将难以从衍生物中分离除去
对甲苯磺酰胺	用制备对甲苯磺酸酚酯（见本节第八部分）的方法，或者用肖藤-鲍门反应均可制备。若用肖藤-鲍门法，伯胺的衍生物能形成溶于水的钠盐，须藉浓盐酸酸化碱性溶液才能游离析出
苦味酸盐	利用醚（本节第五部分）中所述方法进行。须指出，叔胺以制备苦味酸盐最为适合
乙酰胺	(1) 多数胺的乙酰化方法：在试管中将胺(0.5g)与水(3ml)及乙酐(1ml)一起摇动 5min。水浴中加热至耗去过量的酐，然后继续摇动试管，并在冰中冷却；过滤，用水或乙醇-水溶液重结晶 (2) 伯胺和仲胺以及它们的盐和羟基化合物的乙酰化方法：将未知物(0.5g)与乙酐(1ml)，及无水乙酸钠(0.5g)一起加热煮沸 5min。如未知物不溶，可加 3ml 吡啶，煮沸 5min。冷却，倒入稍过量的冷氢氧化钠稀溶液中。在冰中冷却使衍生物结晶析出，然后过滤，用水或乙醇水溶液重结晶
2,4-二硝基苯衍生物	将胺(0.5g)和 2,4-二硝基氯代苯(10.5g)溶于尽量少的沸乙醇中，加入无水乙酸钠(0.5g)，回流 30min。在冰中冷却，加入冷水直至衍生物完全沉淀析出。过滤，用乙醇重结晶。 2,4-二硝基氯代苯刺激皮肤，处理时需小心，若偶尔溅到皮肤上，应立即用少量乙醇清洗。再用肥皂及水清洗干净
碘甲烷季铵盐 (叔胺)	在干燥试管中，用碘甲烷(1ml)处理叔胺(0.5g)，在不断搅拌下于水浴中加热 5min，置于冰浴中冷却，并用玻棒摩擦试管壁（若结晶比较困难，化合物可在低温下放置一段时间）。滤出碘甲烷季铵盐，用无水乙醇、乙酸乙酯或乙醇-醚重结晶
对-亚硝基衍生物 (叔芳胺)	将叔胺(0.5g)溶于稀盐酸(10ml)中，冷至 5℃以下，慢慢加入亚硝酸钠，直至稍过量的亚硝酸钠存在（可用淀粉-碘试纸检验）。加入稀氢氧化钠直至溶液呈明显的碱性，此时析出深绿色的对亚硝基胺。用醚萃取，蒸去醚，再用石油醚(沸点 60℃～80℃)或苯重结晶。对亚硝基叔芳胺通常是闪亮的深绿色片状晶体

表 7-63 脂肪族伯胺及其衍生物的熔、沸点/℃[10]

胺	沸点	苯甲酰胺	对甲苯磺酰胺	苦味酸盐	2,4-二硝基苯衍生物
甲胺①	-7	80	75	215	178
乙胺①	17	71	63	165	114
异丙胺	35	100	51	150	94
叔丁胺	46	134	—	198	—
正丙胺	49	84	52	135	96
烯丙胺	55	—	64	140	76
仲丁胺	63	76	55	140	—
异丁胺	68	57	78	151	80
正丁胺	77	42	65	151	90
正戊胺	105	—	—	139	81
乙二胺	117	246	160	233	302
正己胺	129	40	—	127	39

续表

胺	沸点	苯甲酰胺	对甲苯磺酰胺	苦味酸盐	2,4-二硝基苯衍生物
环己胺	134	149	87	—	156
乙醇胺	171	—	—	160	89
四亚甲基二胺	28②	177	224	255d③	—
六亚甲基二胺	42②	155	—	220	—

① 可能遇到的是与氨溶液具有相似气味的水溶液。
② 为熔点。
③ d 表示分解。

表 7-64 脂肪族仲胺及其衍生物的熔、沸点/℃[10]

胺	沸点	苯甲酰胺	对甲苯磺酰胺	苦味酸盐	2,4-二硝基苯衍生物
二甲胺	7	41	79	158	87
二乙胺	56	42	60	155	80
二异丙胺	84	—	—	140	—
四氢吡咯	89	—	123	112	—
六氢吡啶	106	48	96	152	93
二正丙胺	110	—	—	75	40
2-甲基六氢吡啶	118	45	55	135	—
3-甲基六氢吡啶	126	—	—	138	67
4-甲基六氢吡啶	128	—	—	—	—
吗啡啉	130	75	147	148	—
吡咯	131	—	—	69d②	—
二正丁胺	159	—	—	59	—
二正戊胺	205	—	—	—	—
二乙醇胺	28①	—	99	110	—

① 为熔点
② d 表示分解。

表 7-65 脂肪族叔胺及其衍生物的熔、沸点/℃[10]

胺	沸点	碘代甲烷季铵盐	苦味酸盐	胺	沸点	碘代甲烷季铵盐	苦味酸盐
三甲胺	3	230	216	三正丁胺	212	186	106
三乙胺	89	—	173	三乙醇胺	279/150mmHg①	—	74
三正丙胺	156	208	117	六亚甲基四胺	280(升华)②	190	179

① 150mmHg 相当于 2.10×10^4Pa。
② 熔点。

表 7-66 芳香族侧链伯胺及其衍生物的熔、沸点/℃[10]

胺	沸点	乙酰胺	苯甲酰胺	对甲苯磺酰胺	苦味酸盐
苄胺	185	60	105	116	196
(±)-1-苯基乙胺	187	57	120	—	189
2-苯基乙胺	198	114	116	66	174
间甲苄胺	207	240	150	—	198
邻甲苄胺	208	69	88	—	215
对甲苄胺	208	108	137	—	204

表 7-67 芳香族伯胺(包括硝基胺、卤代胺)和二元胺衍生物的熔、沸点/℃[10]

胺	沸点	熔点	乙酰胺	苯甲酰胺	对甲苯磺酰胺	苦味酸盐	2,4-二硝基苯衍生物
苯胺	183	—	114	163	103	—	156
邻甲苯胺	200	—	112	144	110	213	126
间甲苯胺	203	—	66	125	114	200	161
2,5-二甲苯胺	214	15	142	140	232	—	150
对乙基苯胺	214	—	94	151	—	—	—
2,6-二甲苯胺	215	11	177	168	212	180	—

续表

胺	沸 点	熔 点	乙酰胺	苯甲酰胺	对甲苯磺酰胺	苦味酸盐	2,4-二硝基苯衍生物
邻乙基苯胺	215	—	112	147	—	—	—
2,4-二甲苯胺	216	—	130	192	181	209	156
3,5-二甲苯胺	220	10	144	136	—	209	—
邻甲氧基苯胺	225	5	88	60	127	200	151
邻乙氧基苯胺	228	—	79	104	164	—	164
间乙氧基苯胺	248	—	96	103	157	158	—
间甲氧基苯胺	251	—	80	—	68	169	138
对乙氧基苯胺	254	—	135	173	107	69	118
邻氨基苯甲酸甲酯	255	24	101	100	—	106	—
邻氨基苯甲酸乙酯	266d①	13	61	98	112	—	—
间氨基苯甲酸乙酯	294	—	—	114	—	—	—
对甲苯胺	200	45	154	158	118	181	137
1-萘胺	—	50	160	161	157	163	190
4-氨基联苯	—	51	171	230	255	—	—
对甲氧基苯胺	—	57	130	154	114	—	141
2-氨基吡啶	—	58	71	165	—	221	—
间苯二胺	—	64	191	240	172	184	172
邻硝基苯胺	—	71	94	98	110	73	—
4-氨基-2-硝基甲苯	—	78	145	172	163	—	—
对氨基苯甲酸乙酯	—	92	110	148	—	131	—
2,4-二氨基甲苯	—	99	224	224	192	—	184
邻苯二胺	—	102	186	301	202	208	—
2-氨基-4-硝基甲苯	—	107	151	186	—	—	—
2-萘胺	—	113	134	162	133	195	179
间硝基苯胺	—	114	155	157	139	143	—
4,4'-联苯胺	—	126	317	352	243	—	—
4,4'-二氨基-3,3'-二甲基联苯	—	129	314	265	—	185	—
对苯二胺	—	141	304	300	266	—	177
对硝基苯胺	—	148	216	199	191	100	—
2,4-二硝基苯胺	—	180	121	220	219	—	—
2,4,6-三硝基苯胺	—	190	230	196	—	—	—
4-硝基-1-萘胺	—	195	190	224	185	—	—
邻氯苯胺	209	—	88	99	105	134	150
间氯苯胺	230	—	79	122	138	177	184
间溴苯胺	251	18	88	120	—	180	—
间碘苯胺	—	25	119	151	128	—	—
邻溴苯胺	229	32	99	116	90	129	161
邻碘苯胺	—	60	110	139	—	112	—
2,4-二氯苯胺	245	63	146	117	—	106	116
对碘苯胺	—	63	184	222	—	—	—
对溴苯胺	—	66	167	204	101	180	158
对氯苯胺	232	71	179	193	95	178	167
2,4,6-三氯苯胺	263	78	206	174	—	83	—
2,4-二溴苯胺	—	79	146	134	—	124	—
2,4,6-三溴苯胺	—	120	—	232	—	—	—

① d表示分解。

表 7-68 芳香族仲胺及其衍生物的熔、沸点/℃[10]

胺	沸 点	熔 点	乙酰胺	苯甲酰胺	对甲苯磺酰胺	苦味酸盐
吡 咯	130	—	—	—	—	69d①
N-甲基苄胺	181	—	—	—	95	—
N-甲基苯胺	194	—	103	63	95	145
N-乙基苄胺	199	—	—	—	50	118
N-乙基苯胺	205	—	55	60	88	138

续表

胺	沸点	熔点	乙酰胺	苯甲酰胺	对甲苯磺酰胺	苦味酸盐
N-甲基间甲苯胺	206	—	66	—	—	—
N-甲基邻甲苯胺	208	—	56	66	120	90
N-甲基对甲苯胺	210	—	83	53	60	131
N-乙基邻甲苯胺	214	—	—	72	75	—
N-乙基对甲苯胺	217	—	—	39	71	—
N-乙基间甲苯胺	221	—	—	72	—	—
二苄胺	300d①	—	—	112	—	—
四氢异喹啉	232	—	46	129	—	195
四氢喹啉	250	20	—	76	—	—
吲哚	—	52	—	68	—	187
二苯胺	—	54	103	180	142	182
吩噻嗪	—	104	—	196	—	280
咔唑	—	246	69	98	137	185

① d表示分解。

表 7-69 芳香族叔胺及其衍生物的熔、沸点/℃[10]

胺	沸点	熔点	碘甲烷季铵盐	苦味酸盐	对亚硝基衍生物
吡啶	115	—	118	167	—
2-甲基吡啶	129	—	227	169	—
2,6-二甲基吡啶	142	—	238	163	—
4-甲基吡啶	143	—	152	167	—
3-甲基吡啶	144	—	92	150	—
2,4-二甲基吡啶	157	—	113	183	—
N,N-二甲基邻甲苯胺	185	—	210	122	—
N,N-二甲基苯胺	193	—	228	164	87
N-乙基-N-甲基苯胺	201	—	125	134	66
烟酸甲酯	204	38	—	—	—
N,N-二乙基邻甲苯胺	210	—	224	180	—
N,N-二甲基对甲苯胺	211	—	220	130	—
N,N-二甲基间甲苯胺	212	—	177	131	—
N,N-二乙基苯胺	215	—	102	142	84
烟酸乙酯	223	—	—	—	—
N,N-二乙基对甲苯胺	229	—	184	110	—
N,N-二乙基间甲苯胺	231	—	—	97	—
喹啉	238	—	72①(133)	203	—
异喹啉	242	24	159	223	—
8-羟基喹啉	266	76	143d②	204	—
三苯胺	—	127	—	—	—

① 水合物。
② d表示分解。

十、肼和氨基脲

任何酮或醛均可与肼或氨基脲反应，生成相应的衍生物，例如，醛和酮与 2，4-二硝基苯肼生成相应的 2，4-二硝基苯腙（见本节第一部分），醛和酮与氨基脲反应得到缩氨基脲（见本节第一部分）。绝大多数衍生物的熔点已列于醛和酮的表中（7-33 至 7-37）。表 7-70 列出了其余肼、氨基脲及其衍生物的熔沸点。

表 7-70 肼和氨基脲及其衍生物的熔、沸点/℃[10]

化合物	熔点	盐酸盐	$PhCOCH_3$
苯肼①(沸点 243)	19	240	105
对甲苯肼	66	—	—
氨基脲	96	173d②	199
对硝基苯肼	157d②	—	185
2,4-二硝基苯肼	194	—	240

① 可引起皮肤发炎，操作时小心。
② d表示分解。

十一、亚胺、席夫碱和醛-氨

表 7-71 亚胺、席夫碱和醛-氨的熔点/℃[10]

化合物	熔点	化合物	熔点
亚苄基对甲苯胺	35	苯甲醛-氨	102
亚苄基苯胺	54	亚苄基间苯二胺	105
亚苄基对甲氧基苯胺	62	亚苄基邻苯二胺	106
亚苄基间硝基苯胺	73	亚苄基对硝基苯胺	115
亚苄基对乙氧基苯胺	78	亚苄基对苯二胺	140
乙醛-氨	93		

十二、伯 酰 胺

表 7-72 伯酰胺衍生物的制备

产物	制备步骤及注意事项
水解产物	(1) 鉴定酰胺的最可靠方法是将它们水解成相应的羧酸。再按本节第六部分所述方法鉴定羧酸 (2) 将酰胺(1g)和 $w_{NaOH}=30\%$的氢氧化钠溶液一起回流，直至不再有氨逸出(通常需30min)。冷却后小心地用盐酸(开始用稀的，然后用浓的)酸化。在冰水中冷却，滤出沉淀的酸或用醚萃取溶解的酸(芳香酸在酸性溶液中通常结晶析出)。按常规方法鉴定酸，再进行莱森钠熔试验
黄料母基酰胺	(1) 将黄料母醇(0.5g)溶于冰醋酸(7ml)中，倾出清液以除去不溶物。将酰胺(0.5g)溶于此溶液中，必要时可加入少量乙醇。然后在水浴上加热混合物(不超过 30min) (2) 必要时可用冰浴冷却，也可用水稀释，滤出黄料母基酰胺。用丙酮水溶液，1,4-二氧六环水溶液或乙酸水溶液重结晶，置于滤纸上或真空干燥器中干燥

表 7-73 脂肪族伯酰胺及其衍生物的熔点/℃

酰胺	熔点	黄料母基酰胺	酰胺	熔点	黄料母基酰胺
氨基甲酸乙酯	49	169	丁酰胺	115	187
氨基甲酸甲酯	54	193	2-甲基丙酰胺	129	211
氨基甲酸正丁酯	54	—	尿素	132	274
氨基甲酸异丁酯	55	—	丙二酰胺	170	270
氨基甲酸正丙酯	61	—	戊二酰胺	175	—
丙酰胺	79	214	顺丁烯二酰胺	180	—
乙酰胺	82	245	己二酰胺	220	—
丙烯酰胺	86	—	丁二酰胺	260d①	275
庚酰胺	96	154	草酰胺	419d①	—
戊酰胺	106	167			

① d 表示分解。

表 7-74 芳香族伯酰胺及其衍生物的熔点/℃

酰胺	熔点	黄料母基酰胺	酰胺	熔点	黄料母基酰胺
2-苯基丙酰胺	92	158	对甲苯甲酰胺①	159	225
间甲苯甲酰胺	95	—	对羟基苯甲酰胺	162	—
3-苯基丙酰胺	105	189	对甲氧基苯甲酰胺	162	—
苯甲酰胺	129	224	间羟基苯甲酰胺①	167	—
邻甲氧基苯甲酰胺	129	—	2-萘甲酰胺	192	—
(±)-苯羟乙酰胺	133	—	对硝基苯甲酰胺	201	232
水杨酰胺①	139	—	1-萘甲酰胺	202	—
邻甲苯甲酰胺	143	200	对乙氧苯甲酰胺	202	—
肉桂酰胺	148	—	对碘苯甲酰胺	218	—
苯乙酰胺	157	196	邻苯二甲酰胺	219	—

① 也显示酚的性质，其相应的酸可见表 7-54。

十三、*N*-取代酰胺

N-取代酰胺是较难鉴定的化合物，必须将它们水解成酸和胺，然后分别把酸和胺当作未知化合物进行鉴定。多数情况只须鉴定其中的一个就行了。

参考各种取代酰胺的名称目录（见表7-75说明），先对欲鉴定的化合物作出初步的结论。若酰胺是由芳胺和脂肪酸形成的，可把注意力集中于鉴定胺（析离芳香族化合物通常比较容易）；若酰胺是由脂肪胺和芳香酸形成的，则注意力应集中于鉴定酸。

将未知物（2g）和约67%的硫酸（将5ml浓硫酸慢慢加到5ml水中）一起回流30min至1h即可水解完全。冷却后溶液含有游离的有机酸和胺的硫酸盐。

若酸为芳香酸，在冰水中冷却时，可能有结晶析出，此时可少许稀释比溶液后再滤出。若酸未析出，可加少量醚萃取酸，再蒸出醚，分离出酸，有些酸溶于水而不溶于醚，不能用该方法，详见下述。

若有机酸已被析离，加入 $w_{(NaOH)}=30\%$ 的氢氧化钠溶液呈强碱性（小心！），既可尝试用水汽蒸馏蒸出胺（直接蒸出一部分水溶液即可），或者用醚萃取，若采用水汽蒸馏，可进一步用醚从蒸馏液中萃取胺。各种情况下均须先蒸出醚，再鉴定胺。要进一步提纯胺并不容易，但其纯度对制备衍生物（例如苯甲酰衍生物）已足够了（见本节第九部分）。

注意：碳酸（脲、氨基甲酸酯）、草酸、丁二酸、乙酰乙酸（迅速脱羧）等羧酸的取代酰胺是不易析离其游离酸的，此时通常只鉴定胺。也应注意，乙酰乙酸的酰胺是烯醇化的（见本节第八部分）。

表7-75　*N*-取代酰胺①的熔、沸点/℃[10]

化合物	熔点	化合物	熔点
N,*N*-二甲基甲酰胺	153②	乙酰基乙酰邻甲苯胺	104
N,*N*-二乙基甲酰胺	176②	乙酰基乙酰邻氯苯胺	105
乙酰基乙酰苯胺	85	*N*-苯基丁二酰亚胺	156
乙酰基乙酰邻甲氧苯胺	87	*N*-苯基邻苯二甲酰亚胺	205
乙酰基乙酰对甲苯胺	95	*N*,*N*′-二苯脲	238

① 乙酰胺（$CH_3CON\langle$）和苯甲酰胺（$PhCON\langle$）全部列在表7-63～7-69中。

酰苯胺（RCON-Ph）和酰对甲苯胺（$RCONC_6H_4CH_3$）全部列在表7-23和7-24中。

其他可能的取代酰胺数目极多（总数为已知的羧酸数乘以已知的伯胺和仲胺数），几种最普通的取代酰胺列于本表中。本表也包括 *N*-取代亚酰胺，因为在大多数情况下，按化学和图谱性质，把它们归纳到与叔酰胺同组。

② 为沸点数据。

十四、羧酸铵盐和氨基酚

将本节第六部分中鉴定母体羧酸的方法稍作改良即可鉴定羧酸铵盐，另外，铵盐可直接用于制备 *S*-苄基硫脲盐等。

氨基酚通常是很强的还原剂，但它们仍显示一般酚和胺的性质。乙酰化、苯甲酰化或对甲苯磺酰化均可试制适合的衍生物。但这些反应对酚羟基和氨基均有作用（见本节第八部分）。由于氨基酚在滴定时会产生有色物质，没有明显的终点，因此不能进行滴定。

表7-76　氨基酚及其衍生物的熔、沸点/℃[10]

氨基酚	熔点	乙酰衍生物	苯甲酰衍生物	对甲苯磺酰衍生物
对二甲氨基苯酚	76	78	158	—
2,4-二氨基苯酚	79d①	222	231	—
对甲氨基苯酚	86	43	174	135
3-氨基-2-羟基甲苯	89	79	—	90
邻甲氨基苯酚	96	64	160	—
间氨基苯酚	123	101	153	—
2-氨基-6-羟基甲苯	129	—	—	108
3-氨基-4-羟基甲苯	135	160	191	—

续表

氨　基　酚	熔　点	乙　酰 衍生物	苯甲酰 衍生物	对甲苯磺 酰衍生物
3-氨基-5-羟基甲苯	130	—	—	—
2-氨基-4-羟基甲苯	144	129	—	—
2-氨基-3-羟基甲苯	150	—	189	—
4-氨基-2-羟基甲苯	161	225	—	112
4-氨基-3-羟基甲苯	162	171	162	—
苦氨酸	168	201	229	191
邻氨基苯酚	174	124	184	139
3-氨基-6-羟基甲苯	175	103	194	110
2-氨基-5-羟基甲苯	179	130	92	—
对氨基苯酚	186d	150	234	253
8-氨基-2-萘酚	207	165	208	—
1-氨基-2-萘酚	分解	206	235	—

① d表示分解。

十五、氨　基　酸

具有一个脂肪族氨基的氨基酸常以双离子形式存在，多数具有旋光活性，但摩尔旋光本领常随pH值而改变。只有在这种变化的广泛信息容易得到时，摩尔旋光本领才用于鉴定。

表 7-77　氨基酸衍生物的制备

产　物	制备步骤及注意事项
苯甲酰化 3,5-二硝基苯甲酰化 对甲苯磺酰化	利用本节第八部分酚中所选的方法可进行它们的酰化反应，但不能使用过量的试剂。由于生成的衍生物本身具有酸性，须酸化后才能使酸从碱性溶液中释放出来。注意：过量的苯甲酰氯等会产生苯甲酸，给提纯带来困难
纸上层析	以未知物氨基酸对比已知标准样品进行纸上层析(或薄层层析)是最好的鉴定方法。层析纸用Whatman 1号滤纸，移动相由2-丙醇和稀氨溶液(体积比为2∶1)混合后制得，色层展开约需1h，干燥后用茚三酮试剂(1%乙醇溶液)喷洒，将色层置于100℃烘箱中5min即可显色完全

表 7-78　氨基酸及其衍生物的分解点/℃[10]

氨　基　酸①	分解点 (约)	苯甲 酰衍生物	3,5-二硝 基苯甲酰 衍生物	对甲苯磺 酰衍生物
N-苯基甘氨酸	126	63	—	—
邻氨基苯甲酸	145	182	278	217
间氨基苯甲酸	174	248	270	—
对氨基苯甲酸	186	278	290	223
(+)-谷氨酸	198	138	217	117
(+)-赖氨酸	224	150	169	—
(±)-谷氨酸	227	156	—	213
(+)-丝氨酸	228	—	—	—
甘氨酸	232	187	179	150
(+)-精氨酸	238	230	—	—
(±)-丝氨酸	246	171	183	213
(+)-胱氨酸	260	181	180	205
(+)-天门冬氨酸	272	185	—	140
(±)-苯丙氨酸	274	188	93	135
(±)-色氨酸	275	188	240	176
(±)-天门冬氨酸	280	165	—	—
(+)-色氨酸	289	104	233	176
(±)-α-丙氨酸	295	166	177	139
(+)-α-丙氨酸	297	151	—	139
(±)-酪氨酸	318	197	254	—
(+)-苯丙氨酸	320	146	93	165

续表

氨基酸①	分解点（约）	苯甲酰衍生物	3,5-二硝基苯甲酰衍生物	对甲苯磺酰衍生物
(±)-亮氨酸	332	141	—	—
(+)-亮氨酸	337	107	187	124
(+)-酪氨酸	344	166	—	119
(±)-赖氨酸	—	249	—	—

① (+)型和(±)型的物理性质可能不同，而(−)型和(+)型除旋光符号不同外，其他性质相同。

十六、腈

和酰胺一样，鉴定腈的通常方法是将腈水解成酸，用 $w_{(NaOH)}=30\%$的氢氧化钠水溶液或 $w_{(H_2SO_4)}=67\%$的硫酸进行水解。碱性水解对脂肪腈最有效，而酸性水解对芳香腈为优。常规析离羧酸的方法，可参阅本节第十二部分伯酰胺的碱性水解和取代酰胺的酸性水解（本节第十三部分）中有关内容。

表 7-79　腈的熔、沸点/℃[10]

腈	沸点	熔点	腈	沸点	熔点
丙烯腈	78	—	间氰基甲苯	212	—
乙腈	82	—	苯乙腈	234	—
丙腈	97	—	对氰基甲苯	218	29
异丁腈	108	—	1-氰基萘	—	36
丁腈	118	—	2-氰基萘	—	66
3-丁烯腈	118	—	邻硝基苯甲腈	—	111
异戊腈	131	—	间硝基苯甲腈	—	118
戊腈	141	—	酞腈	—	141
(±)-苯乙醇腈	170d①	—	间溴苯甲腈	—	38
苄腈	191	—	间氯苯甲腈	—	41
丙二腈	220	31	邻氯苯甲腈	—	43
丁二腈	267	54	邻溴苯甲腈	—	53
氰乙酸甲酯	200	—	邻氯苯甲腈	—	96
邻氰基甲苯	205	—	对溴苯甲腈	—	113
氰乙酸乙酯	207	—			

① d表示分解。

十七、偶氮化合物

对称的偶氮化合物（如 2，2-二甲基偶氮苯）可藉金属和酸将其还原成相应的胺（如对甲苯胺），不对称的偶氮化合物生成胺的混合物，鉴定它们的最简单方法是制备可能化合物的真实样品，然后与未知物进行物理性质（如红外光谱、薄层层析等）的对比。

还原：将未知物（2g）与锡（2g）及盐酸（$\varphi_{HCl}=20\%$，50ml）一起回流，冷却后加入$w_{NaOH}=30\%$的氢氧化钠溶液使呈碱性。蒸出 25ml 以上的胺水溶液，用此水汽蒸馏液直接制备胺的苯甲酰（或对甲苯磺酰）衍生物。再参考胺类的表和胺中所述内容进行操作。

表 7-80　偶氮化合物的熔点/℃[10]

偶氮化合物	熔点	偶氮化合物	熔点
2,2′-二甲基偶氮苯	55	邻羟基偶氮苯	128
3,3′-二甲基偶氮苯	55	1-苯偶氮-2-萘酚	134
偶氮苯	68	2,2′-二甲氧基偶氮苯	147
3,3′-二甲氧基偶氮苯	74	对羟基偶氮苯	152
对二甲氨基偶氮苯	117	4,4′-二甲氧基偶氮苯	165
对氨基偶氮苯	126	4-苯偶氮-1-萘酚	206d①

① d表示分解。

十八、亚硝基化合物

C-亚硝基化合物通常指胺或酚的亚硝基化合物。后者常以异构体一元肟的形式存在。对胺而言，相应的平衡偏向于真正的亚硝式一方。亚硝基化合物缺乏统一的鉴定方法，但胺的亚硝基化合物可与偶氮化合物类似，利用还原作用进行鉴定。酚的亚硝基衍生物能在酸性条件下水解成相应的醌，进而分离和检验醌。

表 7-81 亚硝基化合物的熔点/℃[10]

亚硝基化合物	熔点	亚硝基化合物	熔点
亚硝基苯	68	1-亚硝基-2-萘酚②	109
对亚硝基-N-乙基-N-甲基苯胺	68	对亚硝基-N-甲基苯胺①	118
对亚硝基-N-乙基苯胺①	78	对亚硝基苯酚②	125
对亚硝基-N,N-二乙基苯胺	84	2-亚硝基-1-萘酚②	152
对亚硝基-N,N-二甲基苯胺	87	4-亚硝基-1-萘酚②	198
对亚硝基-N,N-二甲基间甲苯胺	92		

① 醌亚胺肟的异构体。
② 以醌单肟形式存在。

十九、硝基芳烃和醚

表 7-82 硝基芳烃和醚衍生物的制备

产物	制备步骤及注意事项
伯胺	硝基能被金属及酸还原成相应的伯胺，可采用上述对于偶氮化合物（本节第十八部分）中所述方法
乙酰化	分离由还原法生成的游离胺比较麻烦，若在乙酐存在下还原，则生成胺的乙酰基化合物，就易被分离。其制备方法与本节第一部分中由醌制备氢醌乙酯所述的方法相同

表 7-83 硝基芳烃和醚的熔、沸点/℃[10]

化合物	沸点	熔点	化合物	沸点	熔点
硝基苯	211	—	对硝基苯乙醚	283	60
邻硝基甲苯	222	—	1-硝基萘	304	61
2,6-二甲基硝基苯	226	—	2,4-二硝基甲苯	—	71
间硝基甲苯	229	16	3,5-二甲基硝基苯	273	74
2,5-二甲基硝基苯	237	—	2-硝基萘	—	79
2,3-二甲基硝基苯	240	15	2,4,6-三硝基甲苯	—	82
2,4-二甲基硝基苯	244	—	间二硝基苯	—	90
邻硝基苯甲醚	265	10	2,4-二硝基苯甲醚	—	95
3,4-二甲基硝基苯	254	30	邻二硝基苯	—	118
间硝基苯甲醚	258	39	1,3,5-三硝基苯	—	122
对硝基甲苯	238	54	对二硝基苯	—	173
对硝基苯甲醚	259	54	4,4′-二硝基联苯	—	236

二十、酰亚胺（包括环状脲衍生物）

酰亚胺与酰胺类似（本节第十三部分），可水解成相应的酸，但需稍长的时间。

巴比妥酸的水解产物与丙二酸和脲混合物的水解产物一样，即生成乙酸、氨和二氧化碳。用碱水解，逸出的氨应能检出，而二氧化碳则生成碳酸盐，酸化时可释放出二氧化碳。双取代巴比妥酸则生成取代的丙二酸。

表 7-84 酰亚胺(包括环状脲)衍生物的熔点/℃[10]

酰亚胺	熔点	酰亚胺	熔点
丙二酰亚胺	93	3-硝基邻苯二甲酰亚胺	216
丁二酰亚胺	125	邻苯二甲酰亚胺	233
5-丁基-5-乙基巴比妥酸	125	巴比妥酸	245
5-乙基-5-(1-甲丁基)-巴比妥酸	128	1,8-萘二甲酰亚胺	300
5-烯丙基-5-异丙基巴比妥酸	137	5-烯丙基-5-(1-甲丁基)巴比妥酸	—
5-乙基-5-异丙基巴比妥酸	168	含硫的酰亚胺	
2-氧代丙二酰脲(4·H_2O)	170	5-乙基-5-(1-甲丁基)-2-硫代巴比妥酸	161
5-乙基-5-(1′-环己烯基)巴比妥酸	171	邻磺酰苯甲酰亚胺(糖精)	226
5-乙基-5-苯基巴比妥酸	177	5-烯丙基-5-(1′-环己烯基)-2-硫代巴比妥酸	—
5,5-二乙基巴比妥酸	190		

二十一、酰　卤

表 7-85 酰卤衍生物的制备

衍生物	制备步骤及注意事项
水解产物(相应的酸)	所有酰卤均可被水解(碱催化)成相应的酸。乙酰氯的反应激烈,而苯甲酰氯的反应则相当缓慢,它们可作为酰氯水解的代表 酰氯(1g)与水(5ml)既可在冷的条件下反应(低级脂肪族酰氯),也可煮沸 10min(芳香族酰氯)。冷却后羧酸若能以结晶析出,过滤,当作本节第六部分中羧酸的一元物进行鉴定。若不能结晶析出,则可由水溶液直接制备衍生物(见本节第六部分)。如 *S*-苄基硫脲盐。氯甲酸酯可转变成酰胺,即氨基甲酸酯而得到最好的鉴定
酰　胺	酰氯用相对密度为 0.88 的氨溶液处理后可转变成酰胺(见本节第六部分);氯甲酸酯生成氨基甲酸酯。如氯甲酸乙酯生成氨基甲酸乙酯(熔点 49℃),氯甲酸甲酯生成氨基甲酸甲酯(熔点 52℃)等。它们必须用醚从反应混合物水溶液中萃取出来,再蒸出醚即得氨基甲酸酯

表 7-86 酰卤的熔、沸点/℃[10]

酰卤	沸点	酰卤	沸点
乙酰氯	52	氯乙酰氯	105
草酰氯	64	丁二酰氯	192
氯甲酸甲酯	73	苯甲酰氯	197
丙酰氯	80	邻苯二甲酰氯	281
乙酰溴	81	3,5-二硝基苯甲酰氯①	74
氯甲酸乙酯	93	对硝基苯甲酰氯①	75
丁酰氯	102		

① 为熔点。

二十二、卤代烃和芳侧链卤化物

表 7-87 卤代烃和芳侧链卤化物衍生物的制备

产物	制备步骤及注意事项
S-烃基硫脲苦味酸盐	(1) 将未知物(1g)与硫脲(1g)在乙醇(10ml)中回流 20min,加入苦味酸(1g),再回流片刻 (2) 冷却并滤出苦味酸盐,取数毫克产物在试管中进行重结晶的尝试,以保证苦味酸盐能从乙醇中重结晶析出;如果能得到好的结晶,再将大量衍生物进行重结晶
烃基-2-萘基醚苦味酸盐	(1) 将未知物(1g)、2-萘酚(2g)、氢氧化钾(1g)及乙醇(10ml)的混合物回流 15min (2) 冷却混合物,再用 2mol·L^{-1}的氢氧化钠或氢氧化钾溶液(20ml)进行稀释。若 2-萘基醚结晶析出,则可过滤;否则用醚(5ml)萃取 (3) 制备苦味酸(0.5g)沸乙醇的饱和溶液,加入 2-萘基醚(既可溶于尽量少的乙醇中,又可用上述制得的乙醚萃取液)。加热混合溶液至接近沸点 1min,然后冷却 (4) 滤出苦味酸盐,用很少量的乙醇洗涤,若苦味酸盐改变颜色,则表示已开始分解,即可停止洗涤

表 7-88 卤代烃和芳侧链卤化物及其衍生物的熔、沸点/℃[10]

卤化物	沸 点	S-烷基硫脲苦味酸盐	2-萘醚苦味酸盐	卤化物	沸 点	S-烷基硫脲苦味酸盐	2-萘醚苦味酸盐
氯化物				溴代异丙烷	59	196	95
氯乙烷	12	—	102	烯丙基溴	70	—	99
氯代异丙烷	37	—	95	溴代丙烷	71	177	81
二氯甲烷	41	267(二元)	—	溴代丁烷	91	166	85
烯丙基氯	45	154	99	溴代异丁烷	91	167	84
氯代丙烷	47	177	81	二溴甲烷	97	—	—
E-1,2-二氯乙烯	48	—	—	溴代丁烷	101	177	67
氯代叔丁烷	51	—	—	1,1-二溴乙烷	113	—	—
1,1-二氯乙烷	57	—	—	溴代异戊烷	119	173	94
Z-1,2-二氯乙烯	60	—	—	溴代戊烷	129	154	67
氯仿	61	—	—	1,2-二溴乙烷	131	—	—
氯代仲丁烷	68	—	85	溴仿	150	—	—
氯代异丁烷	69	—	84	苄溴	198	188	123
氯代丁烷	77	177	67	**碘化物**			
四氯化碳	77	—	—	碘甲烷	42	224	117
1,2-二氯乙烷	84	—	—	碘乙烷	73	188	102
三氯乙烯	87	—	—	碘代异丙烷	89	196	95
氯代异戊烷	99	173	94	烯丙基碘	100	154	99
氯代戊烷	106	154	67	碘代丙烷	102	177	81
1,1,2,2-四氯乙烯	121	—	—	碘代仲丁烷	118	166	85
苄氯	179	188	123	碘代异丁烷	119	167	84
二氯甲基苯	207	—	—	碘仿	119①	—	—
三氯甲基苯	221	—	—	碘代丁烷	129	177	67
溴化物				碘代异戊烷	147	173	94
溴乙烷	38	188	102	碘代戊烷	155	154	—

① 为熔点。

二十三、芳 卤

表 7-89 芳卤衍生物的制备

产 物	制 备 步 骤 及 注 意 事 项
硝化产物	可按本节第五部分醚和烃中所述的方法进行，其中方法三较为通用
格氏反应产物	(1) 表 7-92 所列的绝大多数一元卤化物可顺利地转变成格氏试剂，与 CO_2 反应生成固体羧酸 (2) 所有仪器和试剂必须完全干燥。将镁屑(其质量适于制备格氏试剂，0.3g)和无水醚(10ml)置于 50ml 圆底烧瓶中，再加入米粒大小的一粒碘。将芳卤(2g)溶于无水四氢呋喃(5ml)中，并将其一半加到烧瓶中 (3) 回流反应混合物(近处不能有火)至溶液开始变混，反应自行发生。再加入其余的芳卤溶液，使反应继续进行，待反应缓和后，可在水浴上进一步加热至几乎所有的镁均反应完 (4) 慢慢加入 10g 碎的固体二氧化碳或将气体二氧化碳通入反应混合物中约 15min，最后加入盐酸($5mol \cdot L^{-1}$，15ml)使混合物酸化，再用预热 150℃的油浴加热反应瓶，水汽蒸馏将醚蒸出 (5) 冷却反应混合物，滤出酸，用水或乙醇重结晶，按本节第六部分所述方法进行鉴定

表 7-90 芳卤及其衍生物的熔、沸点/℃[10]

卤化物	沸点	熔点	硝基衍生物	卤化物	沸点	熔点	硝基衍生物
氯化物				**溴化物**			
氯代苯	132	—	52(2,4-) 83(4-)	溴代苯	156	—	75(2,4-)
邻氯甲苯	159	—	64(3,5-)	邻溴甲苯	181	—	82(3,5-)
间氯甲苯	162	—	91(4,6-)	间溴甲苯	183	—	103(4,6-)
对氯甲苯	162	7	38(2-)	对溴甲苯	185	26	47(2-)
苄氯	179	见表 7-90		苄溴	189	见表 7-90	
邻二氯苯	180	—	110(4,5-)	邻二溴苯	224	—	114(4,5-)
二氯甲基苯	207	见表 7-90		1-溴萘	281	—	85(4-)
1,2,4-三氯苯	213	17	56(5-)	对二溴苯	—	89	84(2,5-)
1-氯萘	259	—	180(4,5-)	**碘化物**			
对二氯苯	—	53	54(2-)	碘代苯	188	—	174(4-)
2-氯萘	—	61	175(1,8-)	间碘甲苯	204	—	—
				邻碘甲苯	207	—	103(6-)
				对碘甲苯	211	35	—

二十四、硫醇、硫醚、二硫化物和硫代羧酸

在此只列出硫醇的衍生物的制备方法（表 7-91）及熔、沸点（表 7-92）等，其他化合物通常可利用它们的物理性质进行鉴定。

表 7-91 硫醇衍生物的制备

产物	制备步骤及注意事项
2,4-二硝基苯基硫醚	(1) 将含硫醇(0.5g)的乙醇(20ml)溶液与少量氢氧化钠溶液(2mol·L^{-1},2ml)及 2,4-二硝基氯代苯(1g)一起加热回流 15min(2,4-二硝基氯代苯可使皮肤起泡,处理时需小心) (2) 置于冰中冷却,滤出沉淀的硫醚,用乙醇重结晶
硫代酸水解产物	(1) 将硫代酸(1g)与稀氢氧化钠溶液(10ml)一起加热回流 15min,冷却,加入 $\varphi_{(H_2O_2)}$=20%的过氧化氢(2ml),再回流 10min (2) 按本节第六部分中叙述的方法鉴定溶液中含有的羧酸根负离子。用已中和的水解溶液来制备 *S*-苄基硫脲盐可能较为简便

表 7-92 硫醇、硫醚,二硫化物和硫代羧酸及其衍生物的熔、沸点/℃[10]

硫醇	沸点	熔点	2,4-二硝基苯基硫醚	硫醇	沸点	熔点	2,4-二硝基苯基硫醚
硫醇				**硫醚**			
甲硫醇	6	—	128	二甲硫醚	38	—	—
乙硫醇	36	—	115	噻吩	84	—	—
异丙硫醇	58	—	95	二乙硫醚	92	—	—
丙硫醇	67	—	81	二异丙硫醚	119	—	—
异丁硫醇	88	—	76	二丙硫醚	142	—	—
烯丙硫醇	90	—	72	**二硫化物**			
丁硫醇	97	—	66	二甲基二硫化物	109	—	—
异戊硫醇	117	—	59	二乙基二硫化物	153	—	—
戊硫醇	126	—	80	**硫代羧酸**			
苯硫酚	169	—	121	硫代乙酸	93	—	—
苄硫醇	194	—	130	硫代苯甲酸		24	—
邻甲硫酚	194	15	101	硫代丙酸	油状液体	—	—
间甲硫酚	195	—	91	硫代对甲苯甲酸		44	—
对甲硫酚	195	44	103				

二十五、磺　　酸

游离磺酸不常遇到，且纯度极少能足以保证测定其物质的量，磺酸及其盐的熔点或分解点在鉴定上没有实用价值。

表 7-93 磺酸衍生物的制备

产　　物	制 备 步 骤 及 注 意 事 项
S-苄基硫脲盐	鉴定方法与羧酸(见本节第六部分)中所述方法相同。在表 7-96 中,磺酸按 S-苄基硫脲盐的熔点来排列
磺酰氯	将磺酸或它的盐(1g)与五氯化磷(2g)在 150℃加热 30min(可用油浴或甘油浴加热)。冷却,用苯(总量为 20ml)分次彻底萃取磺酰氯。蒸去苯,最后在减压下蒸馏,残留物可用苯或苯-石油醚(沸点 60℃～80℃)重结晶
磺酰胺	酰氯在苯中的浓溶液(绝大部分苯已蒸去)用相对密度为 0.88 的氨溶液(10ml)处理,不断搅拌混合物 5min 使磺酰胺结晶析出。若没有结晶析出,可利用与水共沸蒸馏,将苯除去,再在冰浴中冷却残留水溶液。滤出磺酰胺,用乙醇或乙醇水溶液重结晶
磺酰苯胺	上述制得的磺酰氯溶于苯的浓溶液与苯胺(1ml)一起回流 1h,蒸出苯直至磺酰苯胺开始结晶析出。在冰浴中冷却,过滤,用乙醇或乙醇水溶液重结晶

表 7-94 磺酸衍生物的熔、沸点/℃[10]

酸	S-苄基异硫脲盐	磺酰氯	磺酰胺	磺酰苯胺
4-羟基-1-萘磺酸	104	—	—	200
间磺酸基苯甲酸①	133	20	170	—
2-羟基-1-萘磺酸	136	124	—	161,105($2H_2O$)
1-萘磺酸	137	68	150	112,157
苯磺酸	150	15	153	110
对羟基苯磺酸	169	—	177	141
邻甲基苯磺酸	170	10	156	136
1-羟基-2-萘磺酸	170	—	—	—
间甲基苯磺酸	—	12	108	96
对甲基苯磺酸	182	71	137	103
2-萘磺酸	191	79	217	132
蒽醌-1-磺酸	191	217	—	216
邻磺酸基苯甲酸①	206	40,79	—	195
邻苯二磺酸	206	143	254	241
(+)-樟脑-10-磺酸	210	68	132	120
2,7-萘二磺酸	211	159	243	—
蒽醌-2-磺酸	211	197	261	193
对磺酸基苯甲酸①	213	57	236	252
间苯二磺酸	214	63	229	144
6-羟基-2-磺酸	217	—	238	161
对苯二磺酸	—	141	288	249
1,4-萘二磺酸	—	160	273	179
1,6-萘二磺酸	235	129	297	—
2,6-萘二磺酸	256	225	305	—
邻硝基苯磺酸	—	69	193	115
间硝基苯磺酸	146	64	168	126
对硝基苯磺酸	—	80	179	136
邻氯苯磺酸	—	28	188	—
间氯苯磺酸	—	液体	148	—
对氯苯磺酸	175	53	144	104
邻溴苯磺酸	—	51	186	—
间溴苯磺酸	—	液体	154	—
对溴苯磺酸	170	75	166	119

① 生成双 S-苄基异硫脲盐、双酰氯、双酰胺和双酰苯胺。

二十六、磺　酸　酯

磺酸酯与羧酸酯类似，可被水解（见本节第二部分）。通常不析离游离的磺酸，而是析离醇或酚，也可用已中和的磺酸钠盐溶液直接制备 S-苄基硫脲盐。表 7-95 列出了磺酸酯的熔、沸点数据。许多酚的对甲苯磺酸酯列于表 7-95 中。

表 7-95 磺酸酯的熔、沸点/℃[10]

酯	沸 点①	熔 点	酯	沸 点	熔 点
甲烷磺酸乙酯	86/1333.3	—	甲烷磺酸甲酯	206	—
苯磺酸甲酯	150/2000	—	乙烷磺酸乙酯	214	—
苯磺酸乙酯	156/2000	—	对甲苯磺酸甲酯	—	28
苯磺酸丙酯	163/2000	—	对甲苯磺酸乙酯	—	33
对甲苯磺酸丙酯	165/1333.3	—			
乙烷磺酸甲酯	201	—	对甲苯磺酸苯酯	—	52

① 本栏斜线下的数据是压力、单位为 Pa；86/1333.3 是 1333.3Pa 时沸点 86℃。

二十七、硫 酸 酯

硫酸二烷酯（特别是硫酸二甲酯）具有毒性。硫酸单酯和它们的盐是相当常见的。

水解：参照羧酸酯（本节第二部分）中所述的方法进行水解，按常法分出醇或酚，再进行鉴定，并验证水解液中 SO_4^{2-}。

表 7-96 硫酸酯的沸点/℃[10]

酯	沸 点
硫酸二甲酯	188
硫酸二乙酯	208
硫酸二丙酯	95/5mm①

① 5mm 为 5mmHg 相当于 666.7Pa。

二十八、卤素取代的硝基烃和醚

这些化合物没有统一类型的衍生物，一元硝基卤化物可还原成卤代胺（见本节第五、第十八部分）；侧链含有卤素的硝基化合物易被氧化成相应的硝基羧酸。可采用烃中所述方法氧化（本节第五部分），但氧化作用进行得更快（30min）。

芳环上具有 2 个或 3 个硝基的卤化物可被碳酸钠水溶液（冷的或热的）水解成硝基酚。随着反应的进行，出现深黄色的硝基酚负离子，藉酸化析离酚，再用醚或苯萃取。

二十九、硫脲和硫代酰胺

伯硫代酰胺水解生成氨和硫代羧酸，进一步水解生成通常的羧酸，其能用一般方法进行分离（见羧酸酰胺的水解，本节第十二部分）。

硫代酰苯胺水解生成伯芳胺，请参阅本节第十三部分。

N-取代硫脲水解也生成胺，请参阅本节第十三部分。

表 7-97 硫代酰胺和硫脲的熔点/℃[10]

化 合 物	熔 点	化 合 物	熔 点
硫代丙酰胺	43	对甲基硫代苯甲酰苯胺	141
硫代丙酰苯胺	68	*N*-苯基硫脲	154
硫代乙酰苯胺	76	*N*,*N*′-二苯基硫脲	154
硫代苯甲酰苯胺	102	对甲基硫代苯甲酰胺	168
硫代乙酰胺	115	硫脲	180
硫代苯甲酰胺	116	硫代氨基脲	182

三十、磺酰胺和 *N*-取代磺酰胺

只有少数几种能按 *N*-取代羧酸酰胺（本节第十三部分）的方法进行水解，但所有的磺酰胺可按下法水解。在大试管中依次加入水（0.5ml）、磷酸（$\varphi_{H_3PO_4}=85\%$，2ml）、浓硫酸（2ml），再加入磺酰胺（2g），均匀摇动，于小火上加热至温度升至 150℃，并小心保温至磺酰胺反应完全，混合物成为均相。彻底冷却后倒入冰（10g）中，按本书第十三部分所述方法，

进行分离和鉴定。可将磺酸直接转变成 S-苄基硫脲盐（参阅本节第十三部分）进行鉴定。

三十一、氨基磺酸

氨基的存在妨碍酰氯的制备，因而也妨碍磺酰胺等的直接制备。和羧酸一样，氨基磺酸应能进行定量的测定，也可按通常的方法制备 S-苄基硫脲盐。

参考文献

1 陈耀祖著. 半微量有机分析. 北京：高等教育出版社，1965

2 F. Feigl 著. 有机分析点滴试验. 北京：化学工业出版社，1972

3 余仲建，李松兰，张殿坤编著. 现代有机分析. 天津：天津科学技术出版社，1994 年 7 月

4 M. VĚCĚRA and J. GASPǍRIC. Detection and Identification of Organic Compounds. New York London: Plenum Press, 1971

5 杨葆昌，徐秀娟. 有机定性分析引论. 人民教育出版社，1960

6 Nicholas D. Cheronis and John B. Entrikin. Semimicro Qualitative Organic Analysis. 2nd Ed. New York. Interscience, 1957

7 Shriner, Fusion and Curtin. The Systematic Identification of Organic Compounds. 4th Ed. New York: Wiley, 1956

8 Cheronis Semimicro Experiments in Organic Chemistry Hadrin New York 1958

9 H. T. Clarke, B. Haynes. A Handbook of Organic Analysis, Qualitative and Quantitative. 5th Ed. Edward Arnold, 1974

10 黄宪，陈振初译，戚文彬校. 威廉·凯勃（英）著. 有机定性分析. 浙江科学技术出版社，1985

第三篇 定量分析

第八章 重量分析法

重量分析作为一种经典化学分析方法，近年来有关文献报道已大为减少，又因测定操作冗繁，在实际应用中也逐渐被其他方法所替代。但是，重量分析以其高度准确性，仍被作为标准方法在必要时使用。对于某些特殊组分（如硫、硅、水分、不溶物、灼烧失量、残渣等）的测定，重量法仍是普遍应用的方法。本章列举重量分析使用的一般沉淀剂；元素和离子重量分析测定方法；重量分析沉淀的热稳定性及换算因数；重量分析在我国国家标准中应用的状况。

第一节 重量分析中使用的一般沉淀剂

表 8-1 列举重量分析中使用的一般沉淀剂，指出其沉淀条件和被沉淀的元素或离子。溶解沉淀剂所用的溶剂注在沉淀剂化学式后括号中。“被沉淀元素及离子”一栏中分为两类：a. 可以用该试剂作重量测定的元素；b. 该试剂也能沉淀的其他元素或离子。

表 8-1 重量分析中使用的一般沉淀剂

序号	沉淀剂	沉淀条件	被沉淀元素及离子
1	氨水 NH_3(水)	预先除去酸 S^{2-} 组，B 和 F	a. Al，Be，Cr，Cu，Fe，In，La，Pb，Sc，Sn，Th，Zr，Ti 稀土 b. Au，Co，Ga，Ir，Nb，Ni，Os，P，Si，Ta，V，W，Y，Zn
2	硫化氢 H_2S(水)	(1) (0.2～0.5) $mol \cdot L^{-1}$ $[H^+]$	a. As，Cu，Ge，Hg，In，Mo，Pt，Rh b. Ag，Au，Bi，Cd，In，Os，Pb，Pd，Re，Ru，Sb，Sn，Te，Ti，V，W，Zn
		(2) 除去酸及 S^{2-} 组后的氨性溶液	b. Co，Fe，Ga，In，Mn，Ni，Tl，U，V，Zn
3	多硫化铵 $(NH_4)_2S_x$(水)	预先除去酸，S^{2-} 和 $(NH_4)_2S$ 组，B 和 F	b. Co，Mn，Ni，Si，Ti，V，W，Zn
4	磷酸氢二铵 $(NH_4)_2HPO_4$(水)	(1) 酸性介质	a. Bi，Co，Zn，Zr b. Hf，In，Tl
	[磷酸氢二钠 Na_2HPO_4(水)]	(2) 含有柠檬酸或酒石酸的氨性溶液	a. Be，Mg，Mn，Zr b. Au，Ba，Ca，Hg，In，La，Pb，U，Zr 稀土
5	硝酸银 $AgNO_3$(水)	稀硝酸溶液	a. As(V)，Br^-，CN^-，OCN^-，SCN^-，Cl^-，I^-，IO_3^-，Mo(VI)，N_3^-，S^{2-}，V(V)
6	草酸 $H_2C_2O_4$(水)	稀酸溶液	a. Ag，Au，Hg，La，Pb，Sc，Th，Zn，稀土 b. Cu，Ni，U(IV)
7	六亚甲基四胺 $(CH_2)_6N_4$	参看氨水	
8	肼 N_2H_4(水)		a. Cu，Hg，Os，Rh，Se，Te b. Ag，Au，Pt，Pd，Ru，Ir
9	酒石酸 HOOC(CHOH)$_2$COOH(水)		a. Ca，K，Nb，Sc，Sr，Ta

续表

序号	沉　淀　剂	沉　淀　条　件	被沉淀元素及离子
10	邻氨基苯甲酸 $NH_2C_6H_4COOH$(乙醇)		a. Cd,Co,Cu,Hg,Mn,Ni,Pb,Zn b. Ag,Fe
11	联苯胺$(NH_2C_6H_4)_2$(乙醇) (0.1mol·L^{-1}盐酸)		a. PO_4^{3-},SO_4^{2-},W b. Cd,$[Fe(CN)_6]^{4-}$,IO_3^-
12	辛可宁 $C_{19}H_{21}N_2OH$(6mol·L^{-1}盐酸)		a. W b. Ir,Pt,Mo
13	铜铁试剂 $C_6H_5N(NO)ONH_4$(水)		a. Al,Bi,Cu,Ga,Nb,Sn,Th,Ti,U,V,Zr b. La,Mo,Pd,Sb,Ta,Ti,W 稀土
14	丁二肟 $CH_3C(NOH)C(NOH)CH_3$(乙醇)	(1) 含有酒石酸的氨性介质 (2) 稀酸	a. Ni a. Pd b. Au,Se
15	8-羟基喹啉 C_9H_6NOH(乙醇)	(1) 乙酸-乙酸钠缓冲溶液 (2) 氨性溶液	a. Al,Cd,Co,Cu,Fe,In,Mo,Ni,Ti,U,Zn,Mn b. Ag,Bi,Cr,Ga,Hg,La,Nb,Pb,Pd,Sb,Ta,Th,V,W,Zr,稀土 a. Al,Cd,Co,Cu,Fe,Mo,Ni,Ti,U,Zn,Mn,Be,Ca,Mg b. Bi,Cr,Ga,Hg,La,Nb,Pb,Ba,Sn,Pd,Sb,Ta,Th,V,W,Zr,Sr,稀土
16	对羟基苯胂酸 $C_6H_4(OH)AsO(OH)_2$(水)	稀酸介质	a. Sn,Ti,Zr b. Ce,Th
17	2-巯基苯并噻唑 $C_6H_4(NCS)SH$(乙酸)	除 Cu 采用稀酸外,其他均采用氨性溶液	a. Au,Bi,Cd,Cu,Ir,Pb,Pt,Rh b. Ag,Hg,Tl
18	硝酸试剂 $C_{20}H_{16}N_4$(50%乙酸)	稀 H_2SO_4 溶液	a. B,ClO_3^-,ClO_4^-,NO_3^-,ReO_4^-,W
19	1-亚硝基-2-萘酚 $C_{10}H_6(NO)OH$(极稀碱性溶液)	酸性溶液	a. Co,Fe,Cu b. Ag,Au,B,Cr,Mo,Pd,Ti,V,W,Zr
20	苯胂酸 $C_6H_5AsO(OH)_2$(水)	酸性溶液	a. Bi,Zr,Nb,Sn,Ta,Th,Zr b. Ce(Ⅳ),Fe,Ti,U(Ⅳ),W
21	苦酮酸 $C_{10}H_7O_5N_4H$(水)	中性溶液	a. Ca,Pb b. Mg,Th
22	苯基异硫脲基乙酸 $C_6H_5N{=}C(NH_2)SCH_2·COOH$(水或乙醇)		a. Co b. Bi,Cd,Cu,Fe,Hg,Ni,Pb,Sb
23	吡啶-硫氰酸盐	稀酸溶液	a. Ag,Cd,Cu,Mn,Ni
24	喹哪啶酸 C_9H_6NCOOH(水)	稀酸溶液	a. Cd,Cu,Zn,U b. Ag,Co,Fe,Hg,Mo,Ni,Pb,Pd,Pt,W
25	水杨醛肟 $C_7H_5(OH)NOH$(乙醇)	稀酸溶液	a. Bi,Cu,Pb,Pd b. Ag,Cd,Co,Fe,Hg,Mg,Mn,Ni,V,Zn
26	丹宁(鞣酸) $C_{14}H_{10}O_9$(水)	含有酒石酸或电解质的氨性溶液	a. Al,Be,Ge,Nb,Sn,Ta,Th,Ti,U,W,Zr
27	氯化四苯钾 $(C_6H_5)_4AsCl$(水)		a. Re,Tl
28	巯萘剂(巯基乙酸-β-萘胺) $C_{10}H_7NHCOCH_2SH$(乙醇)		a. Cu,Hg,Os,Pb,Rh,Ru b. Ag,As,Au,Bi,Pd,Sb,Sn,Tl
29	四苯硼化钠 $(C_6H_5)_4BNa$	微酸性(乙酸)溶液	a. K,Tl(Ⅰ),Cs b. Rb,NH_4^+,Ag,Hg(Ⅱ)

第二节　元素和离子的重量分析方法

表 8-2 列举元素和离子重量测定的一些主要方法。第一栏指出被测定物质所处的形式；第二栏指出测定用的沉淀剂，在括号中注出其浓度及溶剂；第三栏是测定操作简述，指出测定时采用的介质，酸度，应添加的试剂，溶液温度及过滤前沉淀应放置的时间，沉淀过滤的形式，使用的洗涤液以及沉淀干燥和灼烧的温度；第四栏指出该方法的干扰离子及排除方法；第五栏指出该测定的称量形式，根据干燥和灼烧温度的不同，可以形成不同的称量形式也加以注明。有的沉淀的称量形式不完全与其组分相符，其经验换算因数在括号中注出，其它称量形式的换算因数参看表 8-3。

重量测定中被测组分含量按下式计算：

$$w_{(A)}=\frac{m_{称}\cdot F}{m_{样}}\times 100\%$$

式中　$w_{(A)}$——被测组分 A 的含量（质量分数），%；

$m_{称}$——被测组分 A 的称量形式的质量；

$m_{样}$——样品的质量；

F——换算因数（在表 8-3 中列出）。

换算因数，亦称化学因数，是一常数。它是被测组分与称量形式相对摩尔质量的比值，在计算时必须在被测组分或称量形式的化学式前乘以适当的倍数，以使此式的分子和分母中被测组分的主要元素的原子数相等，兹举例如下：

（1）以 Al_2O_3 为称量形式测定 Al 的换算因数的计算：

$$F=\frac{2Mr(Al)}{Mr(Al_2O_3)}=0.5292$$

（2）以 8-羟基喹啉铝为称量形式测定 Al_2O_3 的换算因数的计算：

$$F=\frac{Mr(Al_2O_3)}{2Mr[Al(C_9H_6NO)_3]}=0.1110$$

表 8-2　重量分析方法

测定物质	沉淀剂	测定操作	干扰离子及排除	称量形式
Ag^+	盐　　酸	取试液，加 1%硝酸，加沉淀剂，加热至 70℃，放置数小时，玻璃滤器过滤，用 0.06%硝酸洗涤，(130～150)℃干燥，需在暗处操作	Bi，CN^-，Cu^+，Hg_2^{2+}，Pb，$S_2O_3^{2-}$，Tl^+，Sb 干扰；低价离子经硝酸煮沸后可排除干扰	AgCl
Al^{3+}	氨　　水	取试液，加氯化铵，加热至 100℃，加甲基红指示剂，用氨水调至黄色，滤纸过滤，用 2%氯化铵洗涤，1200℃灼烧	SiO_2，不溶性氢氧化物，碱土金属，B，F^-有干扰	Al_2O_3
	磷酸氢二铵	取试液(0.05%盐酸)，煮沸，加沉淀剂，乙酸缓冲溶液(pH=5～5.4)，滤纸加滤纸浆过滤，用 5%硝酸铵洗涤，(800～1000)℃灼烧	Ca，Fe，Mn，Ti，Zn，Zr 干扰	$AlPO_4$
	8-羟基喹啉(5%乙酸)	取试液(盐酸)，加热至(70～80)℃，加乙酸缓冲溶液(pH7)，加沉淀剂，(70～80)℃加热，玻璃滤器过滤，用水洗涤，110℃干燥。或者用滤纸过滤，1200℃灼烧(覆盖一层草酸)	参见表 1-1 中 8-羟基喹啉一栏	$Al(C_9H_6NO)_3$ Al_2O_3
As^{3+}	硫化氢(气)	取试液(30%盐酸)，于(10～15)℃通入 H_2S，玻璃滤器过滤，24%盐酸，H_2S 饱和溶液，乙醇，CS_2 乙醇溶液依次洗涤，(105～110)℃干燥	Ge，Hg，Mo，Sb，Sn 干扰	As_2S_3

续表

测定物质	沉淀剂	测定操作	干扰离子及排除	称量形式
AsO_4^{3-}	镁混合剂①	取试液，冷却，加沉淀剂，玻璃滤器过滤，40℃真空干燥。或者滤纸过滤，800℃灼烧	PO_4^{3-} 及碱性介质中沉淀的离子	$MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$
	硫化氢(气)	取试液($10mol \cdot L^{-1}$盐酸)，冷至0℃，通入H_2S气体60min，放置(1～2)h后玻璃滤器过滤，用$4mol \cdot L^{-1}$盐酸，水，乙醇依次洗涤，(105～110)℃干燥	Ge、Hg、Mo、Sb、Sn 干扰	$Mg_2As_2O_7$ As_2S_5
Au^+	氢醌	取试液($1mol \cdot L^{-1}$盐酸)，加沉淀剂，煮沸，滤纸过滤，用热水洗涤，900℃灼烧		Au
Au^{3+}	二氧化硫	取试液(≈1.5%盐酸)，通入SO_2，滤纸加滤纸浆过滤，用0.3%盐酸洗涤，900℃灼烧	碱土金属 Pb、Pd、Pt、Se、Te 干扰	Au
	苯硫酚(4%乙醇)	取试液(0.1～0.6$mol \cdot L^{-1}$盐酸)，加沉淀剂，沸水浴上保温2h，玻璃滤器过滤，105℃干燥		C_6H_5SAu
BO_2^- $B_4O_7^{2-}$		取试液(中性)蒸发，移入蒸馏器中，加入甲醇，加热至(80～90)℃，把$(CH_3O)_3B$蒸至$(NH_4)_2CO_3$吸收液中，加入乙酸镁或乙酸钙，蒸发后于(800～900)℃灼烧		$B_2O_3$②
Ba^{2+}	硫酸	取试液，煮沸，加入热沉淀剂，放置12～18h，滤纸过滤，热水洗涤，>780℃灼烧	Pb、Ca、Sr 有干扰，Fe 共存加 EDTA③掩蔽	$BaSO_4$
	铬酸铵	取试液(乙酸)，煮沸，加沉淀剂，玻璃滤器过滤，0.5%乙酸铵洗涤，<60℃干燥	许多离子干扰，但允许 Ca 和 Sr 共存	$BaCrO_4$
Be^{2+}	氨水	取试液，加EDTA(15%)，100℃加热，加氯化铵，氨化加至pH8.5，滤纸过滤，2%热硝酸铵洗涤，1000℃灼烧	Al、Cu、Fe、Zn 等用 EDTA 掩蔽	BeO
	磷酸氢二铵($2mol \cdot L^{-1}$)	取试液，加EDTA(15%)，10%氨水加至混浊，加乙酸(pH=3～5)，煮沸3min，再沉淀，滤纸过滤，2%热硝酸铵洗涤，(750～800)℃灼烧		$Be_2P_2O_7$
Bi^{3+}	碳酸铵	取试液，煮沸，加沉淀剂，加氨水，滤纸过滤，用热水洗涤，1000℃灼烧	不溶性氢氧化物、Cl^-、SO_4^{2-}	Bi_2O_3
	盐酸(1+9)	取试液，氨水加至混浊，加盐酸，热水，煮沸2h，玻璃滤器过滤，热水，乙醇依次洗涤，100℃干燥	Ag^+，AsO_4^{3-}，Hg_2^{2+}，PO_4^{3-}，Pb，SO_4^{2-}，Sb，Sn，Ti，Zr	BiOCl
	磷酸氢二铵(10%，1+9硝酸配制)	取试液，加氨水至混浊，加沉淀剂，加热至80℃，放置30min，滤纸过滤，2%硝酸铵洗涤，800℃灼烧	Pb、Zr、Cd、Cl^-、SO_4^{2-}干扰	$BiPO_4$
Br^-	硝酸银(5%)	取试液，加稀硝酸，加硝酸银，煮沸，在暗处放置，玻璃滤器过滤，稀硝酸洗涤，(130～150)℃干燥	CN^-、OCN^-、SCN^-、Cl^-、I^-、S^{2-}干扰	AgBr
CN^-	硝酸银(5%)	取试液(稀硝酸)，加沉淀剂，玻璃滤器过滤，100℃干燥		AgCN
OCN^-	硝酸银(5%)	同上操作，110℃干燥		AgOCN
SCN	硝酸银(5%)	同上操作，115℃干燥		AgSCN
Ca^{2+}	草酸铵(4%)	(1) 取试液，加沉淀剂，加热至(70～80)℃，氨水中和，加热30min，放置2h，玻璃滤器过滤，用稀草酸铵洗涤，100℃干燥。(470～525)℃灼烧	Mg^{2+}干扰，需再沉淀，Fe、Al、稀土等用氨水分离除去	$CaC_2O_4 \cdot H_2O$ $CaCO_3$
		(2) 同上操作沉淀成草酸钙，滤纸过滤，洗涤，1000℃灼烧		CaO

续表

测定物质	沉淀剂	测定操作	干扰离子及排除	称量形式
Ca^{2+}		(3) 同上操作，沉淀成草酸钙，800℃灼烧后，加硫酸(1+1)，小心蒸发后(500～600)℃灼烧		$CaSO_4$
	硫酸(1+1)	取试液(中性或弱酸性)，加沉淀剂(10倍过量)，加乙醇(4倍体积)，放置12h，滤纸过滤，用75%乙醇洗涤，(500～600)℃灼烧		$CaSO_4$
Cd^{2+}	硫化氢(气)	取试液(1+20硫酸)，通入H_2S，向沉淀中加入硫酸，蒸发，(140～150)℃干燥		$CdSO_4$
	α-邻羟苯基苯并噁唑(1%乙醇)	取试液(pH9酒石酸缓冲溶液)，加热至60℃，加沉淀剂(至pH11)，玻璃滤器过滤，(1+1)乙醇溶液洗涤，(130～140)℃干燥	Cu可用该试剂在pH4分离除去，Co，Ni被酒石酸掩蔽	$Cd(C_{13}H_8O_2N)_2$
	钼酸铵	取试液，煮沸，加沉淀剂和氨水，玻璃滤器过滤用热水洗涤，120℃干燥	除Mg和碱金属外，均有干扰	$CdMoO_4$
	异喹啉(2.5%，0.25 $mol\cdot L^{-1}$硫酸溶液，新配)	取试液(6%硫酸)，加入二氧化硫饱和溶液，10%KI及沉淀剂，玻璃滤器过滤，用沉淀剂，二氧化硫饱和溶液和碘化钾混合液洗涤，(70～80)℃干燥		$(C_{13}H_9N)_2\cdot H_2CdI_4$(0.1147)
	电解	取试液蒸发，加硫酸，再用酚酞指示剂，用碱中和，加入KCN(10%)至沉淀溶解，电解，先0.6A·dm^{-2}后1A·dm^{-2}，电极用乙醇乙醚洗涤，100℃干燥		Cd
Ce^{3+}	碘酸钾+溴酸钾	(1) 取试液(硝酸25%)，加溴酸钾(0.5g)，碘酸钾(10%，用36%硝酸配制，10～15倍过量)，玻璃滤器过滤，碘酸钾，乙醇，乙醚依次洗涤，45℃干燥(10～15)min		$2Ce(IO_3)_4\cdot KIO_3\cdot 8H_2O$
		(2) 按上述方法沉淀，过滤，向沉淀加入草酸，加热，用水稀释，放置(1～2)h，滤纸过滤，1%草酸洗涤，800℃灼烧		CeO_2
	草酸	参看镧的测定		CeO_2
	氨水	参看镧的测定		CeO_2
Cl^-	硝酸银(5%)	取试液(稀硝酸)，加沉淀剂，加热至100℃，玻璃滤器过滤，用0.5%硝酸洗涤，(130～150)℃干燥，需在暗处操作	CN^-，Br^-，OCN^-，SCN^-，I^-，S^{2-}	AgCl
Co^{2+}	1-亚硝基-2-萘酚(7%，乙酸配制)	取试液(乙酸)，加沉淀剂，100℃加热，玻璃滤器过滤，分别用热水，乙酸(33%)，热水洗涤，130℃干燥	Ag，Pd，Sn，Bi，(Fe^{3+}、Cr^{3+}可加ZnO沉淀除去)	$Co(C_{10}H_6O_2N)_3\cdot 2H_2O$
	亚硝酸钾	取试液，加乙酸和乙酸钠(8～10%)，加沉淀剂(50%，用乙酸中和)，放置24h，滤纸过滤，水，乙酸洗涤，再沉淀，(100～110)℃干燥		$2K_3[Co(NO_2)_6]\cdot 3H_2O$(0.1657)
	磷酸氢二铵	参看镁的测定		$CoNH_4PO_4\cdot H_2O$或$Co_2P_2O_7$
Cr^{3+}	氨水	参看Al^{3+}的测定，1200℃氢气中灼烧	被氨水沉淀的许多离子	Cr_2O_3
CrO_4^{2-}	氯化钡	参看Ba^{2+}的测定，60℃干燥	SO_4^{2-}，F^-，$C_2O_4^{2-}$干扰	$BaCrO_4$
	硝酸亚汞	取试液，加沉淀剂，滤纸过滤，1200℃氢气中灼烧		Cr_2O_3
Cs^+	四对氟代苯硼化钠(0.1%)	取试液(0.1mol·L^{-1}盐酸)，加热至70℃，加沉淀剂，放置1h，在冰浴中放置1h，用玻璃滤器过滤100℃干燥1h	Ag^+，Tl^+干扰，但K^+、NH_4^+不干扰	$Cs[B(C_6H_4F)_4]$(0.2536)
	氯铂酸	参看钾的测定		$Cs[PtCl_6]$

续表

测定物质	沉淀剂	测定操作	干扰离子及排除	称量形式
Cu^{2+}	硫氰酸铵	取试液(弱酸性),二氧化硫饱和,水稀释,加热至100℃加沉淀剂,玻璃滤器过滤,硫氰酸铵,二氧化硫溶液,20%乙醇洗涤(105~120)℃干燥	Ag、Hg、Pb、Se、Te有干扰,Bi、Sb、Sn可用酒石酸掩蔽	CuSCN
	水杨醛肟	取试液(酸性),加沉淀剂,玻璃滤器过滤,(105~110)℃干燥		$Cu(C_7H_6O_2N)_2$
	雷集克试剂④	取试液(硫酸<1.5mol·L^{-1},加$SnCl_2$及沉淀剂,玻璃滤器过滤,(100~110)℃干燥		$Cu[Cr(NH_3)_2\cdot(SCN)_4]$(0.1636)
	硫酸肼饱和溶液	取试液(含铜>0.2mg,硫酸)加沉淀剂,玻璃滤器过滤,(100~110)℃干燥		$CuSO_4(N_2H_4)\cdot H_2SO_4$
	铜试剂(乙醇溶液)	取试液(氨性),加入热沉淀剂,玻璃滤器过滤,1%氨水洗涤,(105~140)℃干燥	Al、Cd、Co、Ni、Pb、Fe、Zn用酒石酸掩蔽	$Cu(C_{14}H_{12}O_2N)$
	电解	取试液,加硫酸(1+1),硝酸(浓),加EDTA用以掩蔽Fe^{3+},电解[(0.5~2)A·dm^{-2}]		Cu
F^-	硝酸铅	取试液(中性或碱性),加入溴酚蓝,氯化钠(10%),加水至250ml,中和后加沉淀剂和乙酸钠,加热30分,放置(10~15)h,玻璃滤器过滤,饱和氟氯化铅溶液洗涤,再用水洗涤,(130~140)℃干燥	Al、Be、Fe、NH_4^+及大量碱金属有干扰	PbClF
F^-	氯化钙(5%)	取试液(pH>3,不含NH_4^+,SiO_3^{2-},PO_4^{3-}),加沉淀剂(15ml相当1gF^-),明胶,乙酸,蒸发,加水(15~20)ml,滤纸过滤,1%~2%氨水洗涤,800℃灼烧	Si、Al、Fe等预先分离	CaF_2
Fe^{3+}	氨水	取试液,加热至沸,加沉淀剂,滤纸过滤,1%硝酸铵倾注法洗涤,(1000~1100)℃灼烧	AsO_4^{3-}、PO_4^{3-}、VO_4^{3-}、Si及不溶性氢氧化物,酒石酸,柠檬酸	Fe_2O_3
	六亚甲基四胺(10%)	取试液(弱酸),加氯化铵及沉淀剂,100℃加热,滤纸过滤,热水洗涤,(1000~1100)℃灼烧	AsO_4^{3-}、PO_4^{3-}、VO_4^{3-}、Si及不溶性氢氧化物,酒石酸,柠檬酸	Fe_2O_3
	水合肼	取试液,加氯化铵和沉淀剂,滤纸过滤,1%氯化铵,1%沉淀剂,热水依次洗涤,(1000~1100)℃灼烧	AsO_4^{3-},PO_4^{3-},VO_4^{3-},Si及不溶性氢氧化物,酒石酸,柠檬酸	Fe_2O_3
	铜铁试剂(6%)	取试液(硫酸),冷却至10℃,加沉淀剂,滤纸加纸浆过滤,3.5%盐酸,0.15%沉淀剂及氨水依次洗涤,(1000~1100)℃灼烧	Ti,Zr,V,Ga	Fe_2O_3
Ga^{3+}	氨水或吡啶	取试液(硫酸),加热至100℃,加沉淀剂,滤纸加滤纸浆过滤,2%硝酸铵洗涤,1000℃灼烧	同氨水测定Fe^{3+}	Ga_2O_3
	铜铁试剂(6%)	取试液(14%硫酸),冷却至0℃,加沉淀剂,滤纸加滤纸浆过滤,沉淀剂和硫酸洗涤,1000℃灼烧	Fe,Ti,Zr,V	Ga_2O_3
	8-羟基喹啉(或5,7-二溴-8-羟基喹啉)	取试液(pH3.1),加沉淀剂,玻璃滤器过滤热水洗涤,120℃干燥		$Ga(C_9H_6ON)_3$
Ge^{4+}	硫化氢(气)	取试液(硫酸3mol·L^{-1}),通硫化氢至饱和,过48小时,用滤纸过滤,稀硫酸,饱和硫化氢溶液依次洗涤,向沉淀里加入氨水,过氧化氢,蒸发,900℃灼烧	As,Sb,Sn	GeO_2
	钼酸铵(Ⅰ)和8-羟基喹啉(Ⅱ)	取试液(50ml,≈0.03gGeO_2),加入沉淀剂Ⅰ,硫酸(0.75mol·L^{-1}),沉淀剂Ⅱ,放置12h,玻璃滤器过滤,稀盐酸加沉淀剂洗涤,于110℃干燥		$(C_9H_7ON)_4\cdot H_4GeMo_{12}O_{40}$(0.0311)

续表

测定物质	沉淀剂	测定操作	干扰离子及排除	称量形式
Ge^{4+}	硫酸镁	取试液（弱酸性）加硫酸铵（2mol·L^{-1}），加沉淀剂（过量），加热至100℃，冷却，放置12h，用滤纸过滤，3%氨水洗涤，于（1000～1100）℃灼烧		Mg_2GeO_3
	丹宁（5%）	取试液（300ml，0.035mol·L^{-1}草酸），加沉淀剂（1ml相当于1mg GeO_2），滤纸过滤，5%硝酸铵洗涤，于900℃灼烧		GeO_2
Hg^{2+}	硫化氢（气）	取试液（酸性），通入硫化氢，滤纸过滤，用硫化氢溶液，乙醇，二硫化碳依次洗涤，（105～109）℃干燥	酸不溶硫化物	HgS
	硫化铵	取试液（碳酸钠中和），加沉淀剂，氢氧化钠（10%，至溶液澄清），滤纸或玻璃滤器过滤。滤液中加入NH_4NO_3（过量25%），煮沸，玻璃滤器过滤，用硫化氢溶液，水，乙醇，二硫化碳，乙醚依次洗涤，（105～109）℃干燥	As，Sb，Al	HgS
	氯化亚锡	取试液（盐酸），加沉淀剂，放置1h，玻璃滤器过滤，用1+1盐酸，水，丙酮依次洗涤，20℃空气中干燥		Hg
	高碘酸钾（4%）	取试液（<0.5g汞），加硝酸（0.15 mol·L^{-1}），硫酸（0.075mol·L^{-1}）加热至100℃，加沉淀剂，玻璃滤器过滤，热水洗涤，100℃干燥		$Hg_2(IO_3)_2$
	雷果克盐[④]（饱和水溶液）	取试液（硝酸），加温至（60～70）℃加沉淀剂，过30min，滤纸过滤，用1+3硝酸洗涤，1000℃灼烧		Cr_2O_3（1.319）
I^-	硝酸银（5%）	取试液，加氨水，加沉淀剂，硝酸（至1%）玻璃滤器过滤，1%硝酸洗涤，（130～150）℃干燥	Cl^-，Br^-，CN^-，OCN^-，SCN^-，S^{2-}	AgI
	氯化钯	取试液（1%盐酸），加沉淀剂，（20～30）℃下放置（1～2）d，玻璃滤器过滤，用水及乙醇洗涤，（90～95）℃干燥或者用滤纸过滤，1000℃灼烧（在氢气中）		PdI_2
IO_3^-，IO_4^-		以Ag I形式测定		Pd
In^{3+}	氨水	取试液（硝酸，无Cl^-），加热至100℃，加沉淀剂，滤纸加滤纸浆过滤，用5%硝酸铵洗涤，1200℃灼烧	同氨水测定铁	In_2O_3
	8-羟基喹啉	取试液（乙酸pH=3～4），加热至（70～80）℃，加沉淀剂，玻璃滤器过滤，水洗涤，（110～115）℃干燥	Al、Cu、Fe、Ga、Zn等	$In(C_9H_6ON)_3$
Ir^{3+}或Ir（Ⅵ）	溴酸钾（10%）	取试液（弱酸），加沉淀剂，加热至100℃加碳酸氢钠（至pH6，以溴甲酚紫作指示剂），滤纸过滤，用1%硫酸铵洗涤，600℃在氢气中灼烧	Pd，Rh，Ru，Os，（Pt不干扰）	Ir
	巯基苯并噻唑（1%）乙醇	取试液（乙酸和乙酸铵），加沉淀剂，加热至100℃，滤纸过滤，2%乙酸，2%乙酸氨洗涤，600℃灼烧（在氢气中）		Ir
	氯化铵（10%）	取试液，加热，加沉淀剂，氯酸钾，滤纸过滤，氯化铵洗涤，600℃在氢气中灼烧		Ir
K^+	硫酸铵	取试液，加硫酸铵，蒸发，与固体碳酸铵在（400～800）℃灼烧		K_2SO_4
	氯铂酸	1. 取试液，加沉淀剂，蒸发，加乙醇（80%），玻璃滤器过滤，乙醇洗涤，（130～200）℃干燥	Rb、Cs、NH_4^+等干扰	$K_2[PtCl_6]$

续表

测定物质	沉 淀 剂	测 定 操 作	干扰离子及排除	称 量 形 式
K^+		2. 如上法沉淀 $K_2[PtCl_6]$，将沉淀溶于热水，加乙酸钠，蒸发，加稀盐酸，滤纸加滤纸浆过滤，水洗涤，1000℃灼烧		Pt
	高氯酸	取试液(碱金属氯化物)，加高氯酸蒸发，加水(2～3)ml，丁醇(1ml 水加 33ml 丁醇)，煮沸，玻璃滤器过滤，丁醇洗涤，350℃干燥		$KClO_4$
	四苯硼化钠(3%，0.003% $AlCl_3$)	取试液 (0.1mol・L^{-1}盐酸)，加入沉淀剂，加热 15min 玻璃滤器过滤，用 $K[B(C_6H_5)_4]$饱和溶液洗涤，(110～130)℃干燥	NH_4^+、Rb、Cs、Tl^+、Ag、Hg^{2+} 有干扰，加 EDTA可掩蔽碱性溶液中沉淀的氢氧化物	$K[B(C_6H_5)_4]$
	双苦胺	取试液，加热，加入热沉淀剂，放置过夜，玻璃滤器过滤，沉淀剂饱和溶液洗涤，(100～105)℃干燥		$KN[C_6H_2(NO_2)_3]_2$
La^{3+} 及稀土	草酸(饱和溶液)	取试液(0.3mol・L^{-1}盐酸)，加热至(60～70)℃，加沉淀剂(等体积)，用滤纸过滤，1%草酸洗涤，于(700～800)℃灼烧	稀土元素、Y、Sc、Th 一起沉淀，Ca 可用氨水与 La 沉淀分离，Ti^{4+}、Ta^{5+}、Nb^{5+}用 H_2O_2 掩蔽	La_2O_3
	氨水	取试液(含 NH_4Cl)，加热至 100℃、加沉淀剂，滤纸过滤，硝酸铵及氨水洗涤，(700～800)℃灼烧	Al,Fe 等氢氧化物沉淀及 PO_4^{3-}，酒石酸，柠檬酸，EDTA 有干扰	La_2O_3
Li^+	硫 酸	取试液，加硫酸，蒸发至干，200℃干燥		Li_2SO_4
	盐 酸	取试液(碱金属氯化物)，蒸发，浓盐酸润湿，用干燥的丙酮萃取，蒸发，灼烧至熔融		LiCl
	磷酸氢二钠	取试液(碱性)，加沉淀剂，蒸发，溶于氨水，滤纸加滤纸浆过滤，800℃灼烧		Li_3PO_4
Mg^{2+}	磷酸氢二铵	(1) 取试液(弱酸)，加沉淀剂，氨水，滤纸过滤，10%硝酸铵洗涤，(1050～1100)℃灼烧	Al、Fe、Mn 用氨水加溴分离，Ca 用草酸分离	$Mg_2P_2O_7$
		(2) 如上法沉淀，玻璃滤器过滤，氨水及乙醇洗涤，20℃干燥		$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$
	8-羟基喹啉(2%，2mol・L^{-1}乙酸)	取试液，加沉淀剂，加热 100℃，加乙酸铵及稀氨水(过量)，玻璃滤器过滤，热水洗涤，250℃干燥	Ca 用草酸分离，Al、Fe、Cu、Zn、Mn 在 pH6 时先用试剂沉淀分离	$Mg(C_9H_6ON)_2$
Mn^{2+}	磷酸氢二铵	取试液(弱酸性)，加沉淀剂，加热至(90～95)℃，氨水，滤纸过滤，用 10%硝酸铵洗涤，1000℃灼烧	Mg、Zn、Ca 存在时，用 $(NH_4)_2S$ 把 Mn 沉淀分离	$Mn_2P_2O_7$
Mn^{2+}	磷酸氢二铵	玻璃滤器过滤，氨水、乙醇、乙醚依次洗涤，20℃干燥		$MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$
	硫化铵	取试液，加沉淀剂，过滤后向沉淀加入硫酸，蒸发，(400～450)℃灼烧		$MnSO_4$
MoO_4^{2-}	乙酸铅	取试液(乙酸，～0.1mg・mL^{-1}钼)，加乙酸铵，加热至 100℃，加入沉淀剂，滤纸过滤，用 2%硝酸铵洗涤，600℃灼烧	Al、As、Cr、Fe、Si、Sn、V、W 等易水解元素及 PO_4^{3-}、SO_4^{2-}	$PbMoO_4$
	铜试剂(2%，乙醇)	取试液(5%～10%硫酸)，加沉淀剂，冷至(5～10)℃，滤纸过滤，用 0.1%试剂溶液洗涤，(500～550)℃灼烧	Nb、Ta、Pd、Si、W 有干扰，V、Cr 用 SO_2 还原	MoO_3
NH_4^+	氯铂酸	参看钾的测定		$(NH_4)_2PtCl_6$
NO_3^-	硝酸试剂	取试液(硫酸或乙酸)，加热至 100℃，加沉淀剂，放置 30min 后，冷至 0℃，玻璃滤器过滤，用冷水洗涤，105℃干燥	ClO_3^-、ClO_4^-、ReO_4^-、WO_4^{2-}及大量 Cl^-有干扰	$C_{20}H_{16}H_4 \cdot HNO_3$

续表

测定物质	沉淀剂	测定操作	干扰离子及排除	称量形式
Na^+	硫酸	取试液，加沉淀剂，蒸发，加固体碳酸铵在<875℃灼烧		Na_2SO_4
	乙酸铀酰锌	取试液（每 ml 含钠<8mg），加试剂(10ml)，玻璃滤器过滤，依次用沉淀剂，乙醇，饱和乙酸铀酰锌钠溶液，用乙醚洗涤，(118～125)℃干燥	Li、PO_4^{3-}、AsO_4^{3-}、$C_2O_4^{2-}$ 及大量存在的各种阳离子	$NaZn(UO_2)_3 \cdot (C_2H_3O_2)_9$
		或者在(360～670)℃灼烧		$Na_2U_2O_7 \cdot 2ZnU_2O_7$
Nb^{5+}，Ta^{5+}	丹宁(10%)	铌或钽氧化物(0.25g)，硫酸氢钾熔融，加热下溶解于草酸饱和溶液，盐酸和水的混合液中(3+1+10)过滤，滤液加氯化铵，酒石酸 EDTA，中和，加饱和氯化铵至 pH=5～6，加沉淀剂，煮沸 2min，放置 30min，滤纸过滤，用氯化铵及 EDTA 洗涤，于 900℃灼烧		Nb_2O_5，Ta_2O_5
	苯砷酸	取试液(焦硫酸钾溶融后，用酒石酸溶解)加盐酸，加热，加沉淀剂，滤纸加滤纸浆过滤，用碳酸铵洗涤，1000℃灼烧		$Ta_2O_5 \cdot Nb_2O_5$
Ni^{2+}	丁二肟(1%乙醇)	取试液，加热至(60～70)℃，加沉淀剂，加氨水，玻璃滤器过滤，用冷水洗涤，(110～120)℃干燥	Fe^{2+}氧化，Al、Fe、Cr 等被氨沉淀的离子加酒石酸，Co 大量时用 H_2O_2 氧化，Cu 大量时用 Al 除去	$Ni(C_4H_7O_2N_2)_2$
	水杨醛肟	取试液(中性)，加沉淀剂，加热至 100℃，玻璃滤器过滤，用冷水洗涤，(100～120)℃干燥		$Ni(C_7H_6O_2N)_2$
Ni^{2+}	电解	取试液(硫酸)，加硫酸铵，氨水，电解[(3～3.5)A·dm^{-2}]水及乙醇洗涤，(100～105)℃干燥		Ni
Os^{4+}	碳酸氢钠(5%)	取试液(酸性)，加热至 100℃，加沉淀剂(至 pH=1.5～6.3)，玻璃滤器过滤，用 1% 氯化铵及乙醇洗涤，800℃灼烧(氢气中)	Ru、Rh、Pd、Ir 共沉淀	Os
	巯萘剂(0.5%，乙醇)	取试液(酸性)，加热至 100℃，加沉淀剂(慢慢地在 1h 中加完)，玻璃滤器过滤，用 0.6%盐酸洗涤，800℃灼烧(氢气中)		Os
PO_4^{3-}	镁混合剂	取试液(加入柠檬酸以掩蔽铁)，加沉淀剂，氨水，放置数小时，滤纸过滤，用 1.5%冷氨水洗涤，(900～1000)℃灼烧	参看 Mg 测定	$Mg_2P_2O_7$
	钼酸铵	取试液(>0.05mg 磷)，加硝酸铵(5%～10%)，硝酸(5%～10%)，(40～45)℃加热，加沉淀剂(20 倍过量)，放置 30min，玻璃滤器过滤，5%硝酸铵洗涤，(500～550)℃灼烧	As，F，Se，Si，Te，Ti，V，W，Zr，H_2SO_4，HCl	$HPO_3 \cdot 12MoO_3$
		同上操作，105℃干燥		$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ (0.01637)
		同上操作，180℃干燥		$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ (0.01654)
		同上操作，取得沉淀，溶解于氨水(10%氨)，用盐酸酸化，再按镁氧剂方法测定		$Mg_2P_2O_7$
Pb^{2+}	硫酸(1+1)	取试液，加硫酸，蒸至冒三氧化硫，加水(至酸度为 8%硫酸)，放置(3～4)h，玻璃滤器过滤，用 6%硫酸($PbSO_4$ 饱和溶液)洗涤，(120～130)℃干燥，或者滤纸过滤(300～600)℃灼烧	Ag、Bi、Cu、Sb、Sn、W、Ca 有干扰，若有 Ba，Sr，沉淀用乙酸铵处理，使 $PbSO_4$ 溶解，分离后再沉淀	$PbSO_4$
	钼酸铵	取试液(稀硝酸)，100℃加热，加沉淀剂，氨水中和，加乙酸，玻璃滤器过滤，2%硝酸铵洗涤，600℃灼烧	碱土金属、AsO_4^{3-}、CrO_4^{2-}、PO_4^{3-} 及易水解元素	$PbMoO_4$

续表

测定物质	沉淀剂	测定操作	干扰离子及排除	称量形式
	重铬酸钾或铬酸钾	取试液(硝酸 3mol·L^{-1}),100℃加热,加沉淀剂(4倍过量)玻璃滤器过滤,140℃干燥或者滤纸过滤,(500~600)℃灼烧		$PbCrO_4$
	硫酸钾	取试液,加入硫酸钾(不小于 5mg·mL^{-1}),放置(2~3)h,玻璃滤器过滤,用 0.03mol·L^{-1}硫酸钾洗涤,130℃干燥		$K_2SO_4 \cdot PbSO_4$
	电解	取试液(硝酸 $\varphi_{HNO_3}=10\%$)铂作阳极(≈3A·dm^{-2}),70℃加热,电极用水及乙醇洗涤,180℃干燥		PbO_2
Pd^{2+}	碘化钾	取试液(中性或硝酸),加沉淀剂,煮沸(或不加热放置 24h),玻璃滤器过滤,热水洗涤,<360℃干燥	Ag、Pb、Hg_2^{2+}、Tl^+干扰	PdI_2
Pd^{2+}	丁二肟(1%,乙醇)	取试液(盐酸),加热,加沉淀剂,放置 1h,玻璃滤器过滤,热水洗涤,<171℃干燥	Au 及大量的铂族元素	$Pd(C_4H_7O_2N_2)_2$
Pt^{4+}	硫化氢(气)	取试液,通入硫化氢,加热至 100℃,滤纸过滤,用 1%氯化铵洗涤,900℃灼烧		Pt
	苯硫酚(10%乙醇)	取试液,加入沉淀剂,加热至 100℃,滤纸过滤,用水洗涤,900℃灼烧		Pt
	甲酸	取试液,加乙酸钠及沉淀剂,100℃加热(5~6)h,滤纸过滤,用 1%氯化铵洗涤,900℃灼烧	铂族元素,Pd,Cu	Pt
Rb^+	氯化亚锡(饱和溶液)	取试液(分离出钾后的碱金属氯化物溶液),加热,加入煮沸的沉淀剂,放置 4h,玻璃滤器过滤,110℃干燥		$Pb_2[SnCl_6]$
ReO_4^-	硝酸试剂(5%,3%乙酸)	取试液(0.03mol·L^{-1}乙酸),加沉淀剂,稀硫酸,加热 80℃,后冷却至 0℃,放置 2h,玻璃滤器过滤,用水及沉淀的饱和溶液洗涤,110℃干燥	NO_3^-、ClO_3、ClO_4^-、WO_4^{2-}等	$C_{20}H_{16}N_4 \cdot HReO_4$
	氯化四苯钾(1%)	取试液(0.5 mol·L^{-1}氯化钠),加热,加沉淀剂,玻璃滤器过滤,用冰水洗涤,110℃干燥		$(C_6H_5)_4AsReO_4$
Rh^{3+}	硫化氢(气)	取试液(盐酸),通入硫化氢,滤纸过滤,用 2.5%硫酸及 1%盐酸洗涤,800℃灼烧(在氢气中)		Rh
	硫代巴比妥酸	取试液(盐酸),加沉淀剂,滤纸过滤,用 2.5%硫酸及 1%盐酸洗涤,800℃灼烧(在氢气中)		Rh
	三氯化钛(20%)	取试液(硫酸),加沉淀剂,滤纸过滤,2%硫酸洗涤,800℃灼烧(氢气中)		Rh
Ru^{3+} 或 Ru^{5+}	碳酸氢钠(5%)	取试液(酸性),加沉淀剂(中和至溴甲酚紫变色,pH=5~7)煮沸 5min,滤纸过滤,2%硫酸铵溶液洗涤,800℃灼烧(在氢气中)	若不把 Ru 蒸馏分离,Ir、Os、Pd、Rh 有干扰	Ru
	巯萘剂	取试液(0.2~0.5mol·L^{-1}Ru),加沉淀剂,加热至 100℃,滤纸过滤,用热水洗涤,800℃灼烧(在氢气中)		Ru
	硫化氢(气)	取试液,通入硫化氢,滤纸过滤,800℃灼烧(在氢气中)		Ru
SO_4^{2-}	氯化钡(2%)	参看钡的测定		$BaSO_4$
Sb^{3+}	硫化氢(气)	1. 取试液(盐酸 9%),加热,通入硫化氢至黑色沉淀析出,加水(1 体积)再通硫化氢,玻璃滤器过滤,水及乙醇洗涤,(170~290)℃干燥(在二氧化碳中)	酸性溶液中形成硫化物沉淀的离子,Cu、Bi 等可用多硫化铵将其分离后,再沉淀 Sb^{3+}	Sb_2S_3

续表

测定物质	沉淀剂	测定操作	干扰离子及排除	称量形式
Sb^{3+}	硫化氢(气)	2. 同上法沉淀为Sb_2S_3,100℃干燥后溶于硫化铵,滤纸过滤,滤液蒸发,小心加入浓硝酸,加热,用水稀释,加氨水,蒸发至三氧化硫除去,(800～850)℃灼烧		Sb_2O_4
	焦棓酸	取试液加酒石酸,沉淀剂,玻璃滤器过滤,水洗,(100～105)℃干燥	氧化性物质,试剂应勿与空气接触,Bi 预先分离	$SbO(C_6H_5O_3)$
SeO_3^{2-}	盐酸肼(25%)	取试液(盐酸,5mol·L^{-1})加沉淀剂,90℃加热放置 4h,玻璃滤器过滤,用水,乙醇洗涤,110℃干燥		Se
	二氧化硫和浓盐酸	取试液,加盐酸,于(15～20)℃加二氧化硫饱和溶液,玻璃滤器过滤,依次用浓盐酸,水,乙醇,丙酮洗涤,(120～130)℃干燥	Ag 可用盐酸分离,Au 存在,也沉淀析出,用硝酸处理时 Se 溶解;Sb 加酒石酸;Bi 存在沉淀用 KCN 处理,Se 溶解;Te 存在,于 9mol·L^{-1}盐酸中通入SO_2,只有 Se 沉淀	Se
SiO_3^{2-}	盐酸	取试液,用盐酸酸化,蒸至盐析出,移至水浴上蒸至湿盐状,最后蒸干,加入稀盐酸,滤纸过滤,1.5%盐酸洗涤,1000℃灼烧至质量恒定,称量后,用水润湿二氧化硅,用硫酸(1+1)和氢氟酸处理,蒸至三氧化硫白烟冒尽,再以氢氟酸处理一次,于 1000℃灼烧至质量恒定,称量,根据两次质量之差,计算二氧化硅含量		SiO_2
Sn^{4+}	氨水	取试液(盐酸,氯化铵),加沉淀剂(用甲基红指示)滤纸加滤纸浆过滤,2%硝酸铵洗涤 900℃灼烧		SnO_2
	铜铁试剂(6%)	取试液(硫酸或盐酸),加硼酸(以掩蔽F^-),冷却至 0℃,加沉淀剂,滤纸过滤,用1%盐酸洗涤,900℃灼烧		SnO_2
	苯胂酸	取试液(盐酸,1.5%),加沉淀剂,加热,滤纸过滤,4%硝酸铵洗涤,900℃灼烧		SnO_2
	电解	取试液[(25～300)mgSn],加草酸,锌阳极,用火棉胶覆盖,铂阴极,内电解(1～3)h		Sn
Sr^{2+}	硫酸	取试液(盐酸),加沉淀剂(10 倍过量),加乙醇,玻璃滤器过滤,75%乙醇,稀硫酸,乙醇依次洗涤,(100～110)℃干燥或者滤纸过滤,800℃灼烧	Pb 用乙酸铵分离,Ba、Ca 要预先分离	$SrSO_4$
TeO_3^{2-}	二氧化硫饱和溶液和盐酸羟胺(15%)	分离硒后的溶液(参看硒),加盐酸(3 mol·L^{-1}),加热至 100℃,加沉淀剂,煮沸,玻璃滤器过滤,用水及乙醇洗涤,105℃干燥	参看 Se 的测定,大量SO_4^{2-}干扰	Te
	氯化四苯钾或氯化四苯鏻	取试液[(4～5)mol·L^{-1}盐酸或 1.5mol·L^{-1}硫酸],加沉淀剂,玻璃滤器过滤,用水及乙醇洗涤,105℃干燥		$[(C_6H_5)_4As]_2\cdot TeCl_6$ $[(C_6H_5)_4P]_2\cdot TeCl_6$
Th^{4+}	草酸(10%)	取试液(盐酸,1.4%),加热至 100℃,滴加沉淀剂,放置 12h,滤纸过滤,用 2.5%草酸及 1.2%盐酸洗涤,750℃灼烧	稀土元素,碱土金属,PO_4^{3-}干扰	ThO_2
Ti^{4+}	铜铁试剂(6%)	取试液(盐酸或硫酸),冷至 10℃,加沉淀剂,滤纸过滤,1%盐酸加试剂洗涤,(800～1000)℃灼烧	Zr,Hf,Fe^{3+},V,Sn^{4+},W 干扰	TiO_2

续表

测定物质	沉淀剂	测定操作	干扰离子及排除	称量形式
Ti^{4+}	丹宁(10%)和安替比林	取试液(硫酸,6%),加丹宁,安替比林,加热至100℃,加硫酸铵,滤纸过滤,用安替比林硫酸溶液和硫酸铵溶液洗涤,>650℃灼烧	Al、Co、Cr、Fe、Mn、Ni有干扰	TiO_2
	8-羟基喹啉(2%乙醇)	取试液(150ml),加酒石酸(1g),乙酸钠(1g),冰乙酸(1.5ml),加沉淀剂,加热至100℃,玻璃滤器过滤用热水洗涤,110℃干燥		$TiO(C_9H_6ON)_2$
	对羟基苯胂酸(4%)	取试液,加沉淀剂,加热至100℃,滤纸过滤,用0.5%沉淀剂溶液洗涤,(800~1000)℃灼烧	Ce^{4+},H_2O_2,Sn,Zr	TiO_2
	氨水或吡啶	取试液,加沉淀剂至pH=5~6,滤纸过滤(800~1000)℃灼烧		TiO_2
Tl^+	铬酸钾	取试液,加氨水,80℃加热,加沉淀剂,玻璃滤器过滤,1%铬酸钾及50%乙醇洗涤,<745℃灼烧	Pb,Ag,Hg	$TlCrO_4$
	铁氰化钾(8%)	取试液,加氢氧化钾(5%过量),加沉淀剂,放置18h后,玻璃滤器过滤,200℃干燥(二氧化碳中)	-	TlO_3
	碘化钾	取试液(Tl^{3+}用二氧化硫还原至Tl^-),加乙酸,100℃加热,加沉淀剂,放置12h,玻璃滤器过滤,碘化钾溶液,乙酸,丙酮依次洗涤,(120~130)℃干燥	Ag,Cu,Pb	TlI
	氯铂酸	参看钾的测定		
	四苯硼化钠	参看钾的测定		
UO_2^{2+}	氨水或吡啶	取试液(酸性),加热至100℃,加沉淀剂(加至甲基红指示剂变黄),滤纸浆加滤纸过滤,用2%硝酸铵及热水洗涤,(750~900)℃灼烧	F^-、PO_4^{3-}、CO_3^{2-}、酒石酸、柠檬酸干扰	U_3O_8
	8-羟基喹啉(3%,4mol·L^{-1}乙酸)	取试液,加乙酸缓冲溶液,(pH=5~9),加EDTA,加热至100℃,加沉淀剂,玻璃滤器过滤,用热水洗涤,(105~110)℃干燥		$UO_2(C_9H_6ON)_2\cdot(C_9H_7ON)$
VO_3^-,VO_4^{3-}	铜铁试剂(6%)	取试液(硫酸,20%),冷却10℃,加沉淀剂,滤纸过滤,用0.1%硫酸和沉淀剂溶液洗涤,<658℃灼烧	参看Ti^{4+}测定	V_2O_5
	硝酸汞	取试液,加沉淀剂,滤纸过滤,<658℃灼烧		V_2O_5
	氯化铵(饱和溶液)	取试液(浓溶液),加氯化铵,滤纸过滤,<658℃灼烧		V_2O_5
WO_4^{2-}	浓硝酸	取试液(碱性),加浓硝酸蒸发,加硝酸铵,放置过夜,加水,滤纸过滤,用5%硝酸及0.5%硝酸铵洗涤,向沉淀加入氨水,滤液蒸发,800℃灼烧		WO_3
	辛可宁(5%)或β-萘喹啉(3%)	取试液(碱性),加硝酸,沉淀剂,加热,滤纸过滤,稀硝酸洗涤,沉淀溶于氨水,再沉淀,800℃灼烧	As、Mo、Nb、Sb、Si、Sn、Ta、F^-、PO_4^{3-}大量K、Na、NH_4^+干扰	WO_3
	丹宁和辛可宁(5%)或β-萘喹啉(3%)	取试液(碱性),加氯化铵,50℃加热加丹宁(新配),盐酸,辛可宁,滤纸加滤纸浆过滤,800℃灼烧		WO_3
	8-羟基喹啉	取试液,加乙酸,沉淀剂,玻璃滤器过滤,用热水洗涤,120℃干燥		$WO_2(C_9H_6ON)_2$
Zn^{2+}	硫化氢(气)	取试液(pH=2.6~2.7),通入硫化氢,滤纸过滤,用水洗涤,(950~1000)℃灼烧	许多阳离子干扰	ZnO
		如上法沉淀过滤,向沉淀加入硝酸,蒸发,500℃灼烧		$ZnSO_4$
		如上法沉淀,将沉淀氧化后,按SO_4^{2-}方法测定		$BaSO_4$

续表

测定物质	沉淀剂	测定操作	干扰离子及排除	称量形式
Zn^{2+}	磷酸氢二铵	取试液(弱酸性),加热,加试剂(10～15倍过量),放置3h,滤纸过滤,用0.1%试剂热溶液和乙醇洗涤,900℃灼烧		ZnP_2O_7
	8-羟基喹啉	取试液(酒石酸或乙酸缓冲溶液),加沉淀剂,玻璃滤器过滤,(130～140)℃干燥	Al,Bi,Cd,Cu,Ni	$Zn(C_9H_6ON)_2 \cdot 1.5H_2O$
	碳酸钠	取试液,100℃加热,加沉淀剂(至酚酞变红),玻璃滤器过滤,用水洗涤,(950～1000)℃灼烧		ZnO
Zn^{2+}	硫氰酸汞钾⑤	取试液(硫化锌在硫酸中),加酒石酸,硫氰酸钾,乙酸钠,沉淀剂,放置12h,玻璃滤器过滤,用沉淀剂稀溶液(1+400)洗涤,110℃干燥		$Zn[Hg(SCN)_4]$
	电解	取试液加柠檬酸(pH=4～5),用铂阴极(镀铜)电解($1A \cdot dm^{-2}$)		
Zr^{4+}	铜铁试剂(6%)	取试液(20%硫酸),冷却至10℃,加沉淀剂,滤纸加滤纸浆过滤,用3.5%盐酸(10℃)洗涤,1200℃灼烧	Ti、Hf、Fe^{3+}、V、Sn^{4+}、W干扰	ZrO_2
	硒酸(12.5%)	取试液($1.5mol \cdot L^{-1}$盐酸),加热至100℃,加沉淀剂,滤纸加滤纸浆过滤,盐酸1%沉淀剂洗涤,1200℃灼烧	Al、Fe稀土元素	ZrO_2
	苯胂酸(10%)	取试液(10%盐酸),加过氧化氢(3%),沉淀剂[(10～30)ml],加热至100℃,保持2min,滤纸过滤,1%盐酸及0.1%沉淀剂洗涤,1000℃灼烧		ZrO_2
	砷酸氢二铵(1%)	取试液(盐酸),加沉淀剂,100℃加热,再加沉淀剂滤纸过滤,用$1mol \cdot L^{-1}$盐酸和热水洗涤,1000℃灼烧		ZrO_2
	磷酸氢二铵	取试液(硫酸,10%),加热至100℃,加沉淀剂(10～100倍过量),加热至50℃,放置24h,滤纸过滤,用5%硝酸铵洗涤,>880℃灼烧	Hf、Nb、Ta、Th干扰,有Ti加H_2O_2	ZrP_2O_7(0.518)
	苯乙醇酸(16%)	取试液(20%,盐酸),加沉淀剂,85℃加热,放置25min,冷却,玻璃滤器过滤,2%盐酸加沉淀剂洗涤,再用乙醇洗涤,(110～120)℃干燥		$(C_6H_5CHOHCOO)_4Zr$(0.1772)

① $100g\ MgCl_2 \cdot 6H_2O$,$125g\ NH_4Cl$,500 ml浓氨水,150 ml水相混合。
② 称量的沉淀中包括与加入的乙酸镁或乙酸钙相应的CaO或MgO的质量。
③ EDTA系指乙二胺四乙酸二钠盐,下同。
④ 雷桌克试剂:$NH_4[Cr(NH_3)_2 \cdot (SCN)_4] \cdot H_2O$,用5%盐酸配制。
⑤ $HgCl_2(27g \cdot L^{-1})$和$KSCN(39g \cdot L^{-1})$等体积混合。

第三节 重量分析沉淀的热稳定性及换算因数

表8-3 重量分析沉淀的热稳定性及换算因数

元素	沉淀剂	称量形式	热稳定性①范围/℃	重量测定的换算因数
Ag	盐酸	AgCl	70～600	Ag:0.7526
	氢溴酸	AgBr	70～940	Ag:0.5745
	铬酸钾	Ag_2CrO_4	92～812	Ag:0.6503
	电解	Ag	<950	
Al	氨或氨与空气混合物	Al_2O_3	>475	Al:0.5292
	磷酸氢二钠	$AlPO_4$	>743	Al:0.2212;Al_2O_3:0.4180

续表

元　素	沉　淀　剂	称量形式	热稳定性[①]范围/℃	重量测定的换算因数
Al	8-羟基喹啉	$Al(C_9H_6NO)_3$	102～220	Al:0.05873;Al_2O_3:0.1110
	溴	Al_2O_3	>280	Al:0.5292
As	硝酸钙	$Ca_2As_2O_7$	350～946	As:0.4381;As_2O_3:0.5785
	硫化氢	As_2S_3	200～275	As:0.6090;As_2O_3:0.8041
	硝酸铅	$PbHAsO_4$	81～269	As:0.2185;As_2O_3:0.2849
Au	焦棓酸	Au	20～957	
	苯硫酚	C_6H_5SAu	<157	Au:0.6434
		Au	187～972	
B	氟化钾	KBF_4	50～410	B:0.08586;B_2O_3:0.2765
	硝酸试剂	$C_{20}H_{16}N_4HBF_4$	50～197	B:0.02701;B_2O_3:0.08698
		B_2O_3	443～946	B:0.3107
Ba	硫酸	$BaSO_4$	780～1100	Ba:0.5885;BaO:0.6570
	铬酸钾	$BaCrO_4$	<60	Ba:0.5421;BaO:0.6053
	碳酸铵	BaO	400～813	Ba:0.8957
Be	氨水	BeO	>900	Be:0.3603
	磷酸氢二钠	$Be_2P_2O_7$	640～951	Be:0.09389;BeO:0.2749
	硫酸	$BeSO_4$	346～679	Be:0.0858;BeO:0.2380
Bi	磷酸氢二铵	$BiPO_4$	379～961	Bi:0.6876;Bi_2O_3:0.7665
	砷酸	$BiAsO_4$	47～400	Bi:0.6007;Bi_2O_3:0.6697
	甲醛	Bi	73～150	Bi_2O_3:1.1148
Br	硝酸银	AgBr	70～946	Br:0.4256
$C(CN^-)$	硝酸银	AgCN	93～237	C:0.0897;CN:0.1943
$C(SCN^-)$	硝酸铜	$Cu_4(SCN)_2$	103～298	C:0.0988;SCN:0.4776
$C[Fe(CN)_6^{4-}]$	硝酸银	$Ag_4[Fe(CN)_6]$	60～229	C:0.1120;$Fe(CN)_6$:0.3294
Ca	草酸	CaC_2O_4	226～389	Ca:0.3129;CaO:0.4378
		$CaCO_3$	478～635	Ca:0.4004;CaO:0.5603
		CaO	838～1025	Ca:0.7147
	硫酸	$CaSO_4$	105～890	Ca:0.2944;CaO:0.4119
	碘酸	$Ca(IO_3)_2$	106～450	Ca:0.1028;CaO:0.1438
	砷酸氢钠	$Ca_2As_2O_7$	350～946	Ca:0.2344;CaO:0.3280
Cd	氢氧化钾	CdO	371～880	Cd:0.8754
	8-羟基喹啉	$Cd(C_9H_6NO)_2$	280～384	Cd:0.2805;CdO:0.3204
	硫化氢	CdS	218～420	Cd:0.7781;CdO:0.8888
	喹哪啶酸	$Cd(C_{10}H_6NO_2)_2$	125～260	Cd:0.2461
Ce	草酸	CeO_2	>360	Ce:0.8141
Cl	硝酸银	AgCl	70～600	Cl:0.2474
Co	电解	Co	50～193	Co_2O_3:1.4072
	草酸钾	Co_3O_4	285～946	Co:0.7342;Co_2O_3:1.0332
	磷酸氢二铵	$Co_2P_2O_7$	636～946	Co:0.4039;Co_2O_3:0.5684
	1-亚硝基-2-萘酚	$Co(C_{10}H_6NO_2)_3$	130～200	Co:0.1024
	8-羟基喹啉	$Co(C_9H_6NO)_2$	115～295	Co:0.1697;Co_2O_3:0.2388
Cr	氨水	Cr_2O_3	812～944	Cr:0.6842
	硝酸银	Ag_2CrO_4	92～812	Cr:0.1568;Cr_2O_3:0.2291
	8-羟基喹啉	$Cr(C_9H_6NO)_3$	70～150	Cr:0.1074;Cr_2O_3:0.1569
Cs	盐酸	CsCl	110～877	Cs:0.7894;Cs_2O:0.8369
	高氯酸	$CsClO_4$	42～543	Cs:0.5720;Cs_2O:0.6064
	四苯硼化钠	$CsB(C_6H_5)_4$	<210	Cs:0.2939;Cs_2O:0.3116

续表

元　素	沉　淀　剂	称量形式	热稳定性①范围/℃	重量测定的换算因数
Cu	电解	Cu	<67	CuO:1.2518
	邻氨基苯(甲)酸	$Cu(NH_2C_6H_4CO_2)_2$	<225	Cu:0.1892;CuO:0.2369
	草酸	CuC_2O_4	100～270	Cu:0.4192;CuO:0.5248
	8-羟基喹啉	$Cu(C_9H_6NO)_3$	66～296	Cu:0.1806;CuO:0.2261
	水杨醛肟	$Cu(C_7H_6NO)_2$	<150	Cu:0.1892;CuO:0.2369
	巯萘剂	$Cu(C_{12}H_{10}ONS)_2$	148～167	Cu:0.1281;CuO:0.1603
	喹哪啶酸	$Cu(C_{10}H_6NO_2)_2 \cdot H_2O$	<120	Cu:0.1492
	铜试剂	$Cu(C_{14}H_{12}O_2N)$	105～140	Cu:0.2201
Dy	草酸	Dy_2O_3	>745	Dy:0.8713
Er	草酸	Er_2O_3	>720	Er:0.8745
Eu	草酸	Eu_2O_3	>620	Eu:0.8636
F	氯化铅	PbClF	66～538	F:0.0726
	氯化钙	CaF_2	400～950	F:0.4867
	氯化钡	$BaSiF_6$	100～345	F:0.4079
Fe	氨水	Fe_2O_3	470～940	Fe:0.6994
	铜铁试剂	$Fe[C_6H_5N(NO)O]_3$	<98	Fe:0.1195;Fe_2O_3:0.1709
	8-羟基喹啉	$Fe(C_9H_6NO)_3$	<284	Fe:0.1144;Fe_2O_3:0.1653
Ga	氨水	Ga_2O_3	408～946	Ga:0.7439
	铜铁试剂	Ga_2O_3	>745	Ga:0.7439
	5,7-二溴-8-羟基喹啉	$Ga(C_9H_4NOBr_2)_3$	100～224	Ga:0.07147;Ga_2O_3:0.1921
Gd	草酸	Gd_2O_3	>700	Gd:0.8676
Ge	钼酸+8-羟基喹啉	$(C_9H_6NOH)_4(Ge_2 \cdot 12MoO_3)$	50～115	Ge:0.03010;GeO_2:0.04335
	硫化铵	GeO_2	410～946	Ge:0.6941
	单宁	GeO_2	900～950	Ge:0.6941
Hf	氨水	HfO_2	350～660	Hf:0.8480
	苯乙醇酸	$Hf(C_6H_5CHOHCO_2)_4$	90～260	Hf:0.2279;HfO_2:0.2688
Hg	硫化铵	HgS	<109	Hg:0.8622
	砷酸氢二钠	$Hg_3(AsO_4)_2$	45～418	Hg:0.6842
	铬酸钾	$HgCrO_4$	52～256	Hg:0.7757
	电解	Hg	<70	
	巯萘剂	$Hg(C_{12}H_{10}ONS)_2$	90～169	Hg:0.3168
Ho	草酸	Ho_2O_3	<735	Ho:0.8730
$I(I^-)$	硝酸银	AgI	60～900	I:0.5405
(IO_3^-)	硝酸银	$AgIO_3$	80～410	I:0.4488;IO_3:0.6185
In	氨水	In_2O_3	345～880	In:0.8271
	8-羟基喹啉	$In(C_9H_6NO)_3$	100～285	In:0.2098;In_2O_3:0.2537
	硫化氢	In_2S_3	94～221	In:0.7048;In_2O_3:0.8521
Ir	2-巯基苯并噻唑	Ir	520～980	
K	高氯酸	$KClO_4$	73～653	K:0.2822;K_2O_2:0.3399
	四苯硼化钠	$KB(C_6H_5)_4$	<265	K:0.1091;K_2O:0.1314
	双苦胺	$KC_{12}H_4O_{12}N_7$	50～220	K:0.08192;K_2O:0.09868
La	草酸	La_2O_3	>800	La:0.8527
Lu	草酸	Lu_2O_3	>715	Lu:0.8794
Mg	8-羟基喹啉	$Mg(C_9H_6NO)_2$	88～300	Mg:0.7779;MgO:0.1290
	氟化铵	MgF_2	411	Mg:0.3902;MgO:0.6470

续表

元素	沉淀剂	称量形式	热稳定性[①]范围/℃	重量测定的换算因数
Mg	氢氧化钠	MgO	>800	Mg:0.6032
	草酸	MgC_2O_4	233～397	Mg:0.2165;MgO:0.3589
Mn	氢氧化钾	Mn_3O_4	>946	Mn:0.7203
	草酸钾	MnC_2O_4	100～214	Mn:0.3843;Mn_3O_4:0.5335
		Mn_3O_4	670～943	Mn:0.7203
	8-羟基喹啉	$Mn(C_9H_6NO)_2$	117～250	Mn:0.1600;Mn_3O_4:0.2222
Mo	8-羟基喹啉	$MoO_2(C_9H_6NO)_2$	40～270	Mo:0.2305;MoO_3:0.3458
	硫化氢	MoO_3	485～780	Mo:0.6666
N(NO_3^-)	硝酸试剂	$C_{20}H_{16}N_4HNO_3$	20～242	N:0.03732;NO_3:0.1652
(NH_4^+)	四苯硼化钠	$NH_4B(C_6H_5)_4$	<130	N:0.04153;NH_3:0.05050 NH_4:0.05348
	氯铂酸	$(NH_4)_2PtCl_6$	<181	N:0.06312;NH_3:0.07673; NH_4:0.08128
Na	醋酸铀酰锌	$Na_2U_2O_7 \cdot 2ZnU_2O_7$	360～674	Na:0.02369;Na_2O:0.03194
	高氯酸	$NaClO_4$	130～471	Na:0.1878;Na_2O:0.2531
Nb	铜铁试剂	Nb_2O_5	650～950	Nb:0.6990
	8-羟基喹啉	Nb_2O_5	649～800	Nb:0.6990
Nd	草酸	Nd_2O_3	>735	Nd:0.8574
Ni	丁二肟	$NiC_3H_{14}O_4N_4$	79～172	Ni:0.2032;NiO:0.2586
	电解	Ni	<93	NiO:1.2726
	氢氧化钠	NiO	250～815	Ni:0.7858
	草酸	NiO	633～845	Ni:0.7858
	吡啶+SCN^-	$Ni(C_5H_5N)_4(SCN)_2$	<60	Ni:0.1195
	8-羟基喹啉	$Ni(C_9H_6NO)_2$	100～232	Ni:0.1692;NiO:0.2153
P	钼酸铵	$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$	160～415	P:0.01651;P_2O_5:0.03783
	8-羟基喹啉	$(C_9H_7NO)_3H_3(PMo_{12}O_{40})$	85～285	P:0.01370;P_2O_5:0.03139
Pb	硫酸	$PbSO_4$	271～959	Pb:0.6832;PbO:0.7360
	盐酸	$PbCl_2$	53～528	Pb:0.7450;PbO:0.8026
	磷酸氢二铵	$Pb_2P_2O_7$	358～880	Pb:0.7044;PbO:0.7587
	水杨醛肟	$Pb(C_7H_5NO_2)_2$	45～180	Pb:0.4340;PbO:0.4675
	巯萘剂	$Pb(C_{12}H_{10}ONS)_2$	71～134	Pb:0.3409;PbO:0.3673
Pd	丁二肟	$Pd(C_4H_7O_2N_2)_2$	45～171	Pd:0.3161
	乙烯	Pd	<384	
	邻菲罗啉	$PdCl_2 \cdot C_{12}H_8N_2$	50～389	Pd:0.2976
Pr	草酸	Pr_6O_{11}	>790	Pr:0.8277
Pt	氯化铵	$(NH_4)_2PtCl_6$	<181	Pt:0.4396
Rb	氯铂酸	Rb_2PtCl_6	70～674	Rb:0.2954;RbO:0.3230
	高氯酸	$RbClO_4$	101～343	Rb:0.4622;RbO:0.5055
	四苯硼化钠	$RbB(C_6H_5)_4$	<240	Rb:0.2112;RbO:0.2310
Re	硝酸试剂	$C_{20}H_{16}N_4HReO_4$	91～288	Re:0.3304
	氯化四苯钾	$(C_6H_5)_4AsReO_4$	106～185	Re:0.2939
S(S^{2-})	硝酸银	Ag_2S	69～615	S:0.1294
(SO_4^{2-})	联苯胺	$C_{12}H_{12}N_2 \cdot H_2SO_4$	72～130	S:0.1136;SO_4:0.3403
	氯化钡	$BaSO_4$	780～1100	S:0.1374;SO_4:0.4115

续表

元 素	沉 淀 剂	称量形式	热稳定性①范围/℃	重量测定的换算因数
Sb	硫化氢	Sb_2S_3	176～275	Sb:0.7168;Sb_2O_3:0.8581
Sc	氨水	Sc_2O_3	542～946	Sc:0.6520
	草酸	Sc_2O_3	>635	Sc:0.6520
	8-羟基喹啉	$Sc(C_9H_6NO)_3 \cdot (C_9H_6NOH)$	<125	Sc:0.0722;Sc_2O_3:0.1108
Se	二氧化硫	Se	<370	SeO_2:1.4052
	硝酸铅	$PbSeO_4$	<330	Se:0.2255;SeO_2:0.3169
Si	盐酸	SiO_2	358～946	Si:0.4675
	氟化钾	K_2SiF_6	60～410	Si:0.1275;SiO_2:0.2728
	安替比林+钼酸	$SiO_2 \cdot 12MoO_3$	399～787	Si:0.01571;SiO_2:0.03362
Sm	草酸	Sm_2O_3	>735	Sm:0.8623
Sn	氨水	SnO_2	>834	Sn:0.7877
	铜铁试剂	SnO_2	>747	Sn:0.7877
Sr	硫酸	$SrSO_4$	100～300	Sr:0.4770;SrO:0.5641
	碘酸	$Sr(IO_3)_2$	157～600	Sr:0.2003;SrO:0.2369
	草酸钾	SrC_2O_4	177～400	Sr:0.4989;SrO:0.5900
Ta	铜铁试剂	Ta_2O_5	>1000	Ta:0.8190
	酒石酸	Ta_2O_5	>894	Ta:0.8190
Tb	草酸	Tb_4O_7	>725	Tb:0.8502
Te	肼	Te	<40	TeO_2:1.2508
Th	草酸	ThO_2	610～946	Th:0.8788
	空气-氨混合物	ThO_2	472～945	Th:0.8788
	8-羟基喹啉	$Th(C_9H_6NO)_4 \cdot (C_9H_6NOH)$	<80	Th:0.2483;ThO_2:0.2768
Ti	氨水	TiO_2	350～946	Ti:0.5995
	5,7-二氯-8-羟基喹啉	$TiO(C_9H_6NOCl_2)_2$	105～195	Ti:0.0978;TiO_2:0.1631
Tl	铬酸钾	Tl_2CrO_4	97～745	Tl:0.7789
	盐酸	TlCl	54～425	Tl:0.8522
	氯化四苯钾	$(C_6H_5)_4AsTlCl$	50～218	Tl:0.2802
Tm	草酸	Tm_2O_3	>730	Tm:0.8756
U	氨水	UO_3	480～610	U:0.8322;U_3O_8:0.9814
	8-羟基喹啉	$UO_2(C_9H_5NO)_2 \cdot (C_9H_6NOH)$	<150	U:0.3384;U_3O_8:0.3990
	草酸	U_3O_8	700～946	U:0.8480
V	铜铁试剂	V_2O_5	581～946	V:0.5602
	氨水	V_2O_5	488～951	V:0.5602
W	8-羟基喹啉	WO_3	>674	W:0.7930
	吖啶	WO_3	>812	W:0.7930
	铅离子	$PbWO_4$	>100	W:0.4040;WO_3:0.5095
Y	草酸	Y_2O_3	>735	Y:0.7875
Yb	草酸	Yb_2O_3	>730	Yb:0.8782
Zn	磷酸氢二铵	$Zn_2P_2O_7$	610～946	Zn:0.4291;ZnO:0.5341
	氨水	ZnO	>1000	Zn:0.8034
	电解	Zn	<54	ZnO:1.2447
	邻氨基苯甲酸	$Zn(C_7H_6NO_2)_2$	<240	Zn:0.1936
	8-羟基喹啉	$Zn(C_9H_6NO)_2$	127～284	Zn:0.1848;ZnO:0.2301
	喹哪啶酸	$Zn(C_{10}H_6NO_2)_2 \cdot H_2O$	<150	Zn:0.1528
Zr	氨水	ZrO_2	400～1000	Zr:0.7403
	苯乙醇酸	$Zr(C_8H_7O_3)_4$	60～188	Zr:0.1311;ZrO_2:0.1771
	对溴苯乙醇酸	$Zr(BrC_8H_6O_3)_4$	<150	Zr:0.0902;ZrO_2:0.1218

① 本栏数据由热重量分析研究得出，同一沉淀称量形式的数据可能有所差别，这与制备沉淀的方法有关。作为重量分析使沉淀质量恒定的温度，还应根据实际情况加以选定。

第四节 重量分析标准方法

表 8-4 我国国家标准采用的重量分析方法[1]

被测物质	标准号	标准名称
Ba	GB 6730.29—86	铁矿石化学分析方法 硫酸钡重量法测定钡量
	GB 2591.6—81	氟碳铈镧矿精矿中钡量的测定(重量法)
C	GB 5124.1—85	硬质合金化学分析方法 重量法测定总碳量
	GB 5127.2—85	硬质合金化学分析方法 重量法测定游离(不溶)碳量
CO_2	GB 3286.9—82	石灰石、白云石化学分析方法 烧碱石棉吸收重量法测定二氧化碳
CO_3^{2-}	GB 8158.6—87	氟化物化学分析方法 重量测定碳酸量
Cu	GB 6987.1—86	铝及铝合金化学分析方法 电解重量法测定铜
	GB 5122.1—85	黄铜化学分析方法 电解法测定铜量
H_2	GB 3256.8—83	电真空用锆粉分析方法 燃烧重量法测定氢量
K	GB 6549.1—86	氯化钾、钾含量的测定 四苯硼钾重量法
	GB 4581.6—84	明矾石矿石钾和钠含量的测定 四苯硼酸钾重量法和火焰发射分光光度法
Nb	GB 3654.1—83	铌铁化学分析方法 纸上色谱分离重量法测定铌钽量
Ni	GB 223.25—84	钢铁及合金化学分析方法 丁二酮肟重量法测定镍
	GB 5194.1—85	高冰镍化学分析方法 丁二酮肟重量法测定镍
S	GB 4373.3—84	砷化学分析方法 硫酸钡重量法测定硫量
SO_4^{2-}	GB 6549.5—86	氯化钾、硫酸根离子含量的测定 硫酸钡重量法和分光光度法
	GB 4581.4—84	明矾石矿石硫酸盐硫含量的测定 硫酸钡重量法
	GB 2373—80	工业用碳酸盐中硫酸根含量的测定 硫酸钡重量法
	GB 8154.8—87	天然和人造冰晶石化学分析方法 硫酸钡重量法测定硫酸根量
	GB 8156.8—87	工业用氟化铝化学分析方法 硫酸钡重量法测定硫酸根量
SiO_2	GB 3653.3—83	硼铁化学分析方法 高氯酸脱水重量法测定硅
	GB 4102.7—83	高钛渣、金红石化学分析方法 重量法测定二氧化硅量
	GB 4701.2—84	钛铁化学分析方法 重量法测定硅量
	GB 4702—84	金属铬化学分析方法 高氯酸脱水重量法测定硅量
	GB 3654.3—83	铌铁化学分析方法 重量法测定硅量
	GB 4333.1—84	硅铁化学分析方法 高氯酸脱水重量法测定硅量
	GB 5059.5—86	钼铁化学分析方法 重量法测定硅量
	GB 5686.2—85	锰硅合金化学分析方法 重量法测定硅量
	GB 5195.9—85	氟石化学分析方法 氢氟酸重量法测定二氧化硅量
	GB 6520.14—86	硅青铜、硅黄铜化学分析方法 重量法测定硅量
Ni	GB 4324.9—84	钨化学分析方法 丁二酮肟重量法测定镍量
	GB 4325.9—84	钼化学分析方法 丁二酮肟重量法测定镍量
Mo	GB 5059.1—85	钼铁化学分析方法 8-羟基喹啉重量法测定钼量
	GB 3285.2—82	氧化钼块化学分析方法 钼酸铅重量法测定钼量
S	GB 6730.16—86	铁矿石化学分析方法 硫酸钡重量法测定硫量
	GB 3884.4—83	铜精矿化学分析方法 重量法测定硫量
	GB 6150.5—85	钨精矿化学分析方法 硫酸钡重量法测定硫量
	GB 4581.8—84	明矾石矿石含硫量的测定 硫酸钡重量法
	GB 3286.14—84	石灰石、白云石化学分析方法 硫酸钡重量法测定硫
	GB 7315.5—87	五氧化二钒化学分析方法 硫酸钡重量法测定硫量
	GB 3653.6—83	硼铁化学分析方法 色谱分离硫酸钡重量法测定硫量
	GB 3255.3—82	三硫化二锑化学分析方法 硫酸钡重量法测定化合硫
	GB 5194.5—85	高冰镍化学分析方法 硫酸钡重量法测定硫量
	GB 3285.3—82	氧化钼块化学分析方法 硫酸钡重量法测定硫量
SiO_2	GB 5292.1—85	焊接熔剂化学分析方法 重量法测定二氧化硅
	GB 4699.1—84	硅铬合金化学分析方法 重量法测定硅量

续表

被测物质	标 准 号	标 准 名 称
	GB 4700.1—84	硅钙合金化学分析方法 高氯酸脱水重量法测定二氧化硅
	GB 6901.3—86	硅质耐火材料化学分析方法 氢氟酸重量法测定二氧化硅
	GB 3257—82	铝土矿化学分析方法 重量光度法测定二氧化硅
	GB 3286.3—82	石灰石、白云石化学分析方法 高氯酸脱水重量法测定二氧化硅
Th	GB 3312—82	钨钍合金中二氧化钍的测定 重量法
Ti	GB 223.15—82	钢铁及合金分析方法 重量法测定钛
W	GB 223.43—85	钢铁及合金分析方法 辛可宁重量法测定钨量
	GB 7731.1—87	钨铁化学分析方法 辛可宁重量法测定钨量
	GB 6150.1—85	钨精矿化学分析方法 钨酸铵灼烧法测定三氧化钨量
Zr	GB 3256.1—82	电真空用锆粉分析方法 重量法测定总锆及活性锆
稀土	GB 4101.1—83	氟碳铈镧矿精矿化学分析方法 重量法测定稀氧化物总量
水分	GB 6284—86	化工产品中水分含量测定的通用方法 重量法
	GB 6730.2—86	铁矿石化学分析方法 重量法测定水分含量
	GB 6730.3—86	铁矿石化学分析方法 重量法测定分析试样中吸湿水量
	GB 1819—79	锡精矿中水分量的测定 重量法
	GB 5870—86	铍精矿、绿柱石化学分析方法 重量法测定水分量
	GB 6150.8—85	钨精矿化学分析方法 重量法测定湿存水量
	GB 4581.3—84	明矾石矿石分析方法 试样中吸附水含量的测定(重量法)
	GB 4581.6—84	明矾石矿石化合水量测定 重量法
	GB 4097.3—83	硫酸铵水分含量的测定 重量法
	GB 6549.6—86	氯化钾水分含量的测定 重量法
	GB 3169.3—82	铝粉化学分析方法 重量法测定水分
	GB 6609.1—86	氧化铝化学分析方法 重量法测定水分
	GB 6610.1—86	氢氧化铝化学分析方法 重量法测定水分
	GB 8156.1—87	工业用氟化铝化学分析方法 重量法测定湿存水量
	GB 8158.1—87	氟化钠化学分析方法 重量法测定湿存水量
	GB 3285.1—82	氧化铝块化学分析方法 重量法测定湿存水量
不溶物	GB 4097.9—83	硫酸铵水不溶物的测定 重量法
	GB 2447—81	工业用尿素酸不溶物的测定 重量法
	GB 8158.8—87	氟化钠化学分析方法 重量法测定水不溶物量
	GB 3254.3—82	三氧化二锑化学分析方法 重量法测定酒石酸不溶物量
	GB 3255.4—82	三氧化二锑化学分析方法 重量法测定王水不溶物量
	GB 3255.5—82	三氧化二锑化学分析方法 重量法测定盐酸不溶物量
灼烧失量	GB 3257.21—82	铝土矿化学分析方法 重量法测定灼烧失量
	GB 3885.12—83	锂辉石、锂云母精矿化学分析方法 重量法测定灼烧失量
	GB 3286.10—82	石灰石、白云石化学分析方法 灼烧减量测定
	GB 6609.2—86	氧化铝化学分析方法 重量法测定灼烧失量
	GB 6610.2—86	氢氧化铝化学分析方法 重量法测定灼烧失量
	GB 4324.30—84	钨化学分析方法 重量法测定灼烧失量
	GB 4324.29—84	钨化学分析方法 重量法测定氯化挥发后残渣量
	GB 5069.1—85	镁质耐火材料化学分析 重量法测定灼烧失量
	GB 5070.1—85	镁铬质耐火材料化学分析 重量法测定灼烧失量
灼烧残渣	GB 4147.4—84	浓硝酸中灼烧残渣含量的试验方法 重量法

参 考 文 献

1 中华人民共和国.国家标准目录,北京:中国标准出版社,1989

第九章　酸碱滴定法

本章主要介绍用于酸碱滴定法的指示剂，指示剂的解离常数以及有关元素的酸碱测定法。关于水溶液酸碱滴定的标准溶液和基准物质见第一分册第三章。

第一节　指　示　剂

一、酸碱指示剂

表 9-1 中指示剂变色的 pH 范围，它受离子强度、溶剂、温度等的影响，因而列出的数据仅为近似值。使用表 9-1 中数据时通常应在低的离子强度和温度约为 25℃下进行。

表 9-1　酸碱指示剂(以变色的 pH 值范围为序)

编号	名　称	结　构　式	变色 pH 范围	颜色变化	浓　度
1	二(1-萘酚)苄醇(第一变色范围)	HO—, C, —OH, OH	0.0～1.0	绿→黄	0.05%乙醇(70%)溶液①
2	苦味酸(三硝基苯酚)	OH, O_2N, NO_2, NO_2	0.0～1.3	无色→黄	0.1%水溶液
3	结晶紫(龙胆紫，六甲基-对-玫瑰苯胺化盐酸盐)	$\overset{+}{N}(CH_3)_2Cl^- \cdot 9H_2O$, $(CH_3)_2N$—, C, —$N(CH_3)_2$	0.0～2.0	绿→紫	0.02%水溶液
4	乙基紫(第一变色范围)	$[(C_2H_5)_2N$—, $(C_2H_5)_2N$—, C, $=\overset{+}{N}(C_2H_5)_2]Cl^-$	0.0～2.4	蓝绿→紫	0.1%甲醇(50%)溶液
5	亮绿(碱性亮绿)	C, —$N(C_2H_5)_2$, $=N(C_2H_5)_2$, SO_4H	0.0～2.6	黄→绿	0.1%水溶液
6	罗丹明 B	$(C_2H_5)_2N$—, O, $\overset{+}{N}(C_2H_5)_2Cl^-$, COOH	0.1～1.2	橙→玫瑰	0.1%水溶液
7	甲基绿,(七甲基对品红盐酸盐)	$(CH_3)_2N$—, $\overset{+}{N}(CH_3)_3Cl^-$, C, $N^+(CH_3)_2Cl^-$	0.1～2.0	黄→绿→天蓝	0.05%水溶液

续表

编号	名　称	结　构　式	变色 pH 范围	颜色变化	浓　度
8	甲基紫(甲基青莲,五甲基对玫瑰苯胺化盐酸盐)(第一变色范围)	$(CH_3)_2N$—C(=C₆H₄=$\overset{+}{N}(CH_3)_2Cl^-$)—C₆H₄—$NHCH_3$	0.13～0.5	黄→绿	0.1%水溶液
9	孔雀绿(第一变色范围)	$(CH_3)_2N$—C₆H₄—C(C₆H₅)=C₆H₄=$\overset{+}{N}(CH_3)_2Cl^-$	0.13～2.0	黄→淡绿	0.1%水溶液
10	2-(对二甲氨基苯偶氮)-吡啶(第一变色范围)	$(CH_3)_2N$—C₆H₄—N═N—(2-吡啶基, N)	0.2～1.8	黄→蓝	0.1%乙醇溶液
11	甲酚红(邻甲酚磺酞)(第一变色范围)	HO, H_3C, O, CH_3, C, SO_3H	0.2～1.8	红→黄	0.04%乙醇(50%)溶液
12	碱性藏花红	H_3C, N, CH_3, H_2N, N, NH_2, Cl 和 H_3C, N, CH_3, H_2N, N, NH_2, H_3C—, Cl 混合物	0.3～1.0	蓝→红	0.05%水溶液
13	甲酚红紫,间甲酚磺酞,间甲酚红紫(第一变色范围)	HO, O, H_3C, C, CH_3, SO_3H	0.5～2.5	红→黄	(1) 0.05%乙醇(20%)溶液 (2) 0.05%水溶液(100ml 内含 0.05mol·L^{-1} NaOH2.6ml)
14	二甲苯酚蓝,对二甲苯酚蓝,二甲苯酚磺酞(第一变色范围)	CH_3, HO, O, H_3C, C, CH_3, SO_3H	0.6～2.8	红紫→琥珀黄	(1) 0.05%乙醇(20%)溶液 (2) 0.05%水溶液(100ml 内含 0.05mol·L^{-1} NaOH2.6ml)

续表

编号	名　称	结　构　式	变色 pH 范围	颜色变化	浓　度
15	专利蓝 V[1]	$(C_2H_5)_2N$, $N(C_2H_5)_2$, O, C, SO_2, HO, SO_3Na	0.8～3.0	黄→蓝	0.1%水溶液
16	对甲基红，对二甲氨基苯偶氮苯甲酸	HOOC—⟨苯环⟩—N═N—⟨苯环⟩—$N(CH_3)_2$	0.9～2.9	红→黄	0.1%乙醇溶液
17	甲基紫（第二变色范围）	参见 8	1.0～1.5	绿→蓝	0.1%水溶液
18	喹哪啶红，甲基氮萘红	I, C_2H_5, N, —CH═CH—⟨苯环⟩—$N(CH_3)_2$	1.0～2.2	无色→红	1%乙醇溶液
19	苯偶氮二苯胺	⟨苯环⟩—N═N—⟨苯环⟩—N(H)—⟨苯环⟩	1.1～2.8	深红→黄	0.01%乙醇（50%）溶液（100ml 内含 1ml 1mol·L^{-1}HCl）
20	间胺黄，胜利黄，二苯胺偶氮间苯磺酸钠，酸性间胺磺，金莲橙 G	SO_3Na—⟨苯环⟩—N═N—⟨苯环⟩—N(H)—⟨苯环⟩	1.2～2.4	红→黄	0.1%水溶液
21	百里酚蓝，百里酚磺酞，麝香草酚蓝（第一变色范围）	H_3C, CH_3, CH, HO, H_3C, CH_3, CH, O, CH_3, C, SO_3H	1.2～2.8	红→黄	（1）0.1%乙醇(20%)溶液 （2）0.1%水溶液(100ml 内含 0.05mol·L^{-1} NaOH4.3ml)
22	碱性品红，盐基品红	H_2N, CH_3, NH_2, Cl, C, NH_2 和 H_2N, NH_2, Cl, C, NH_2	1.2～3.0	紫红→浅绛红	0.1%乙醇溶液

续表

编号	名　称	结　构　式	变色 pH 范围	颜色变化	浓　度
23	五甲氧基红，2,4,2′,4′,2″-五甲氧基三苯甲醇	OCH_3；CH_3O；OCH_3；C—OH；$—OCH_3$；OCH_3	1.2～3.2	红紫→无色	0.1% 乙醇(70%)溶液
24	苯红紫 4B，联甲苯-二偶氮双-1-萘胺-4-磺酸钠（第一变色范围）	NH_2　CH_3　CH_3　NH_2；—N═N—　—N═N—；SO_3Na　SO_3Na	1.3～4.0	蓝紫→橙	0.1%水溶液
25	邻甲苯偶氮邻甲氨基苯	CH_3　$NHCH_3$；—N═N—	1.4～2.8	橙黄→黄	0.1% 乙醇(70%)溶液
26	桔黄Ⅳ，二苯橙，金莲花橙 OO，苯胺黄，二苯氨基偶氮对苯磺酸钠	H；—N—　—N═N—　$—SO_3Na$	1.4～3.2	红→黄	1%或 0.1%，0.01%水溶液
27	四溴荧光黄，酸性曙红	Br　Br；HO　O　O；Br　Br；—COOH	1.4～3.6	玫瑰→红	0.1% 乙醇(70%)溶液
28	茜素黄 R，对硝基苯偶氮水杨酸钠（第一变色范围）	$O_2N—$　—N═N—　—OH；COONa	1.9～3.3	红→黄	0.1%水溶液
29	苄橙	H　H；—C—N—　—N═N—　$—SO_3K$；H	1.9～3.3	红→黄	0.05%水溶液
30	对氨基苯偶氮对苯磺酸	$NH_2—$　—N═N—　$—SO_3H$	1.9～3.3	红→黄	0.1%水溶液
31	甲基紫（第三变色范围）	参见 8	2.0～3.0	蓝→紫	0.1%水溶液
32	2,4-二硝基萘酚，马休黄	OH；$—NO_2$；NO_2	2.0～4.0	亮黄→黄	0.1%乙醇溶液
33	四碘荧光黄	—COONa；I　I；NaO　O；I　O　I	2.2～3.6	橙→红	0.1%水溶液
34	β-二硝基酚，2,6-二硝基酚	OH；O_2N　NO_2	2.4～4.0	无色→黄	0.1%或 0.05%，0.04%水溶液

续表

编号	名　称	结　构　式	变色pH范围	颜色变化	浓　度
35	4-(2-噻唑偶氮)百里酚	(thiazole)-N=N-(ring with CH_3, OH, $CH(CH_3)_2$)	2.5～6.5	红→紫	
36	六甲氧基红	$(H_3CO)_2C_6H_3$-C(OH)-$[C_6H_3(OCH_3)_2]_2$	2.6～4.6	红玫瑰→无	0.1%乙醇(70%)溶液
37	*N*,*N*-二甲基对(间甲苯偶氮)苯胺	$(CH_3)_2N-C_6H_4-N=N-C_6H_4-CH_3$	2.6～4.8	红→黄	0.1%水溶液
38	α-二硝基酚,2,4-二硝基酚	OH, NO_2, NO_2 (benzene ring)	2.8～4.4	无→黄	饱和或0.04%水溶液或0.1%乙醇溶液
39	甲基黄,二甲基黄,对二甲氨基苯偶氮苯	$(CH_3)_2N-C_6H_4-N=N-C_6H_5$	2.9～4.0	红→黄	0.1%或0.01%乙醇(90%)溶液
40	邻羧基苯偶氮-α-萘胺	COOH (benzene)-N=N-(naphthalene) NH_2	2.9～5.8	红→黄	0.01%乙醇(60%)溶液
41	4,4′-双(2-氨基-1-萘基偶氮)2,2′-芪二磺酸	(naphthyl-NH_2)-N=N-(benzene-SO_3H)-CH=CH-(benzene-SO_3H)-N=N-(naphthyl-H_2N)	3.0～4.0	红紫→红	0.1%水溶液(100 ml 内含 0.05 mol·L^{-1} NaOH 5.9ml)
42	四溴酚酞乙酯	HO, Br, Br (ring)-C(=ring with Br, Br, O)-(benzene-$COOC_2H_5$)	3.0～4.2	黄→蓝	0.1%乙醇溶液
43	乙基橙	$(CH_3CH_2)_2N-C_6H_4-N=N-C_6H_4-SO_3Na$	3.0～4.5	玫瑰红→黄	0.1%水溶液

续表

编号	名　称	结　构　式	变色 pH 范围	颜色变化	浓　度
44	四氯酚磺酞		3.0～4.6	黄→蓝	0.1%乙醇(20%)溶液
45	溴酚蓝，四溴苯酚磺酞		3.0～4.6	黄→蓝	(1) 0.1%乙醇(20%)溶液 (2) 0.1%水溶液(100ml 内含 0.05mol・L^{-1} NaOH 3ml)
46	四溴苯酚蓝，四溴酚蓝，四溴苯酚四溴磺酞		3.0～4.6	黄→蓝	(1) 0.1%乙醇(20%)溶液 (2) 0.1%水溶液(100ml 内含 0.05mol・L^{-1} NaOH 2ml)
47	四碘磺酚酞		3.0～4.8	黄→蓝	(1) 0.1%乙醇(20%)溶液 (2) 0.1%水溶液(100ml 内含 0.05mol・L^{-1} NaOH 2.3ml)
48	溴绿酚蓝，二溴二氯酚磺酞		3.0～4.8	黄→蓝	(1) 0.04%乙醇(20%)溶液 (2) 0.04%水溶液(100ml 内含 0.05moi・L^{-1} NaOH 1.3ml)
49	刚果红		3.0～5.2	蓝紫→红	0.1%水溶液
50	甲基橙，对二甲氨基苯偶氮对苯磺酸钠		3.1～4.4	红→橙黄	0.1%水溶液
51	对磺基邻甲氧基-苯偶氮-N,N'-二甲基-α-萘胺		3.4～4.4	蓝→橙黄	0.1%乙醇(60%)溶液
52	对乙氧基菊橙，对乙氧基苯偶氮-2,4-二氨基苯盐酸盐		3.5～5.5	红→橙黄	0.1%乙醇(90%)溶液

续表

编号	名 称	结 构 式	变色 pH 范围	颜色变化	浓 度
53	刃天青		3.5～6.8	橙→暗紫	0.1%水溶液
54	茜素红 S，茜素磺酸钠（第一变色范围）		3.7～5.2	黄→紫	0.1%水溶液
55	α-萘酚红		3.7～5.7	紫→棕黄	0.1%乙醇(70%)溶液
56	溴甲酚绿，溴甲酚蓝，四溴间甲苯酚磺酞		3.8～5.4	黄→蓝	(1) 0.1%乙醇(20%)溶液 (2) 0.1%水溶液(100ml 内含 $0.05mol \cdot L^{-1}$ NaOH 2.9ml)
57	2,4-二羟基苯偶氮间苯二酚		3.8～6.5	橙→暗蓝	0.02%水溶液
58	焦性没食子酚酞，茜素紫		3.8～6.6	黄→玫瑰	乙醇溶液
59	ε-二硝基酚，2,3-二硝基酚		3.9～5.9	无→黄	0.1%水溶液
60	γ-二硝基酚，2,5-二硝基酚		4.0～5.4	无→黄	0.1%，0.025%水溶液
61	间苯二酚蓝		4.0～6.4	红→蓝	0.2%或0.5%乙醇(90%)溶液
62	碱性菊橙，苯偶氮间苯二氨盐酸盐		4.0～7.0	橙→黄	0.1%水溶液
63	邻苯二酚磺酞，邻苯二酚紫		4.0～7.0	黄→绿	0.1%水溶液

续表

编号	名 称	结 构 式	变色 pH 范围	颜色变化	浓 度
64	红紫精，红紫素，紫茜素，1，2，4-三羟基蒽醌	O OH, —OH, O OH	4.0～8.0	橙→玫瑰	0.02%乙醇溶液
65	异胺酸，2，6-二硝基-4-胺基酚	OH, O_2N, NO_2, NH_2	4.1～5.6	玫瑰红→黄	0.1%水溶液
66	萘胺偶氮苯磺酸	H_2N—N═N—SO_3H	4.2～5.8	淡红→橙	0.01%乙醇(60%)溶液
67	邻羧基苯偶氮对丙基氨基苯	COOH, —N═N—, $NHCH_2CH_2CH_3$	4.2～6.2	红→黄	0.1%乙醇溶液
68	δ-二硝基酚，3，4-二硝基酚	OH, O_2N, NO_2	4.3～6.3	无→黄	0.1%水溶液
69	2-(对二甲氨基苯偶氮)-吡啶(第二变色范围)	参见 10	4.4～5.6	红→黄	0.1%乙醇溶液
70	甲基红，对二甲氨基苯偶氮邻苯甲酸	HOOC, $(H_3C)_2N$—N═N—	4.4～6.2	红→黄	0.1%或 0.2%乙醇(60%)溶液
71	乙基红	HOOC, $(H_5C_2)_2N$—N═N—	4.5～6.5	红→黄	0.1%乙醇溶液
72	四碘荧光黄，碘曙红	HO, I, O, I, O, I, C, I, $COONH_4$	4.5～6.5	无→红	(1) 0.1%水溶液(钠盐或铵盐) (2) 0.1%乙醇(70%)溶液(酸式)
73	4-硝基-6-氨基邻甲氧基苯酚	OH, OCH_3, H_2N, NO_2	4.5～8.0	黄→红	0.1%乙醇溶液
74	丙基红	HOOC, $(C_3H_7)_2N$—N═N—	4.6～6.6	红→黄	0.1%乙醇溶液
75	帕拉醇(Lapachol)	O, OH, CH_2—CH═C, CH_3, CH_3, O	4.8～5.8	无→红	0.1%乙醇溶液
76	胭脂红，胭脂红酸，洋红酸，虫红	H_3C O OH, —$CO(CHOH)_4CH_3$, HO, OH, HOOC O OH	4.8～6.2	黄→淡紫	0.1%水溶液

续表

编号	名 称	结 构 式	变色 pH 范围	颜色变化	浓 度
77	苯酰瑰红酸G，苯甲酰槐黄G		5.0～5.6	紫→浅黄	0.25%甲醇溶液
78	苏木精		5.0～6.0	黄→紫	0.5%乙醇(90%)溶液
79	邻氯酚红，邻二氯磺酞		5.0～6.6	黄→红	(1) 0.1%乙醇(20%)溶液 (2) 0.1%水溶液(100ml 内含 0.05mol·L^{-1} NaOH 4.7ml)
80	溴酚红		5.0～6.8	黄→红	(1) 0.1%或0.04%乙醇(20%)溶液 (2) 0.1%或0.04%水溶液(100ml 内含 0.05mol·L^{-1} NaOH 3.9ml)
81	七甲氧基红		5.0～7.0	红→无	0.1%乙醇(70%)溶液
82	邻硝基酚		5.0～7.0	无→黄	0.1%乙醇(50%)溶液
83	石蕊精	$C_7H_7O_9N$	5.0～8.0	红→蓝	1%水溶液
84	溴甲酚红紫，二溴邻甲酚磺酞		5.2～6.8	黄→紫	(1) 0.1%乙醇(20%)溶液 (2) 0.1%水溶液(100ml 内含 0.05mol·L^{-1} NaOH 3.7ml)

续表

编号	名称	结构式	变色 pH 范围	颜色变化	浓度
85	中性蓝		5.3～7.1	紫红→蓝	0.1%乙醇溶液
86	茜素，α，β-二羟基蒽醌		5.5～6.8	黄→紫	0.02%乙醇(90%)溶液
87	对硝基酚		5.6～7.6	无→黄	0.1%水溶液
88	吡啶-2-甲醛-2′-吡啶腙亚铁		5.6～8.2	粉红→黄	0.1%水溶液
89	硝氮黄，硝嗪黄		6.0～7.0	黄→蓝紫	0.1%水溶液
90	溴百里酚蓝，二溴百里酚磺酞		6.0～7.6	黄→蓝	(1) 0.05%或0.1%乙醇(20%)溶液 (2) 0.05%或0.1%水溶液(100ml 内含 0.05mol・L^{-1} NaOH 3.2ml)
91	巴西木素，巴西苏木素(Braziline)		6.0～8.0	无→玫瑰	0.1%乙醇溶液
92	靛喔喹，醌喹亚胺		6.0～8.0	红→蓝	0.05%乙醇溶液
93	玫红酸，珊瑚黄，珊瑚酚酞，甲基金精，甲苯醌基二对酚基甲烷		6.2～8.0	黄→红	0.5%乙醇(50%)溶液

续表

编号	名　称	结 构 式	变色 pH 范围	颜色变化	浓　度
94	亮黄		6.4～9.4	黄→红橙	0.1%水溶液
95	吡啶-2-醛-2′-吡啶腙镍		6.4～9.5	无→黄	0.1%水溶液
96	吡啶-2-醛-2′-吡啶腙锌		6.7～9.8	无→黄	0.1%水溶液
97	大黄苷；1,6,8-三羟基-3-甲基蒽醌		6.8～7.6	黄→红	0.1%水溶液
98	中性红		6.8～8.0	红→黄	0.1%乙醇(60%)溶液
99	酚红，苯酚磺酞		6.8～8.0	黄→红	(1) 0.1%乙醇(20%)溶液 (2) 0.1%水溶液(100ml 内含 0.05mol·L^{-1} NaOH 5.7ml)
100	硝基酚酞		6.8～8.0	无→黄	0.1%乙醇(60%)溶液
101	间硝基酚		6.8～8.4	无→黄	0.3%水溶液
102	喹啉蓝，氮萘蓝		7.0～8.0	无→紫	1%乙醇(90%)溶液
103	5-磺基-2,4-二羟基苯甲酸		7.0～8.5	黄→红	0.1%水溶液

续表

编号	名　称	结　构　式	变色 pH 范围	颜色变化	浓　度
126	四碘酚酞钠	NaO / I / I / O / I / C / I / COONa	8.4～10.2	无→红紫	0.1%水溶液
127	二(1-萘酚)苄醇（第二变色范围）	参见 1	8.5～9.8	无→蓝	参见 1
128	对二甲苯酚酞	HO / CH_3 / H_3C / O / H_3C / CH_3 / C / COOH	9.3～10.5	无→蓝	0.1%乙醇(40%)溶液
129	百里酚酞，2′，2″-二甲基-5′，5″-二异丙基酚酞	H_3C / CH_3 / H_3C / CH_3 / CH / CH / HO / O / CH_3 / C / CH_3 / COOH	9.4～10.6	无→蓝	0.1%乙醇(90%)溶液
130	碱性蓝 6B	OH / NH / NH / C / HN / SO_3Na	9.4～14.0	紫→粉红	0.1%乙醇溶液
131	茜素红 S（第二变色范围）	参见 54	10.0～12.0	紫→淡黄	参见 54
132	β-萘酚紫	NaO_3S / N=N / NO_2 / NaO_3S / OH	10.0～12.1	橙黄→紫	0.04%水溶液
133	茜素黄 GG，间硝基苯偶氮水杨酸	HO / N=N / COONa / NO_2	10.0～12.1	亮黄→暗橙	0.1%水溶液
134	乙基紫（第二变色范围）	参见 4	10.0～13.0	红→无	参见 4
135	尼罗蓝	$[(C_2H_5)_2\overset{+}{N}$ / O / NH_2 / N $]Cl^-$	10.1～11.1	蓝→红	0.1%水溶液
136	茜素黄 R，对硝基苯偶氮水杨酸钠（第二变色范围）	参见 28	10.1～12.1	黄→淡紫	0.1%水溶液
137	茜素 RS	HO / N=N / NO_2 / COONa / SO_3Na	10.1～12.1	亮黄→棕红	0.1%水溶液
138	姜黄素（第二变色范围）	参见 110	10.2～11.8	褐红→橙黄	参见 110

续表

编号	名 称	结 构 式	变色 pH 范围	颜色变化	浓 度
116	吡啶-2-醛-2′-吡啶腙镉	[H C N H N N N Cd/2]$^{2+}$	7.8～10.4	无→黄	0.1%水溶液
117	四溴酚酞	HO Br Br O Br C Br COOH	8.0～9.0	无→紫	0.1% 乙 醇 (20%)溶液
118	4,4′-双(4-氨基-1-萘基偶氮)2,2′-芪二磺酸	N═N— —NH_2 SO_3H CH ‖ CH SO_3H N═N— —NH_2	8.0～9.0	蓝→红	0.1%水溶液(100ml 内含 0.05mol·L^{-1} NaOH 5.9ml)
119	百里酚蓝(第二变色范围)	参见 21	8.0～9.6	黄→蓝	参见 21
120	二甲苯酚蓝(第二变色范围)	参见 14	8.0～9.6	黄→蓝	参见 14
121	2-(4′-硝基苯偶氮-1-萘酚-4,8-二磺酸	OH SO_3H O_2N— —N═N— SO_3H	8.0～10.0	玫瑰→红紫	0.1%水溶液
122	邻甲酚酞	HO CH_3 CH_3 O C COOH	8.2～9.8	无→红	0.2%或 0.02%乙醇(90%)溶液
123	酚酞	HO O C COOH	8.2～10.0	无→紫红	0.1%或 1%乙醇(60%)溶液
124	对萘酚苯	HO—	8.2～10.0	橙→蓝	1%的稀碱溶液
125	乙基双(2,4-二甲基苯)醋酸酯	O ‖ C OC_2H_5 CH_3 C H CH_3 H_3C CH_3	8.4～9.6	无→蓝	50%丙酮醇中的饱和溶液

续表

编号	名　称	结　构　式	变色 pH 范围	颜色变化	浓　度
104	4-(3H-吩噻嗪-3-氨基)苯磺酸		7.0～9.0	蓝→紫	0.1%水溶液
105	2-氰基-3,3-双(对硝基苯氨基)丙烯腈(第一变色范围)		7.2～7.8	无→黄	0.5%乙醇溶液
106	甲酚红(第二变色范围)	参见 11	7.2～8.8	黄→紫红	参见 11
107	2,2′-二羟基苯乙烯酮		7.3～8.7	黄→绿	0.5%的乙醇溶液
108	α-萘酚酞		7.4～8.6	黄→蓝绿	0.1%或 1%乙醇(70%)溶液
109	甲酚红紫(第二变色范围)	参见 13	7.4～9.0	黄→紫	参见 13
110	姜黄素(第一变色范围)		7.4～9.2	黄→褐红	0.1% 乙醇(96%)溶液
111	双(2,4-二硝基苯基)乙酸乙酯		7.5～9.1	无→蓝	1∶1 丙酮-乙醇的饱和溶液
112	金莲橙 OOO(第一变色范围)		7.6～8.9	黄绿→玫瑰	0.1%或 1%水溶液
113	桔黄 I		7.6～8.9	棕→橙	0.1%水溶液
114	3-[1-(2-乙基醇)-2-哌啶基吡啶		7.8～9.7	蓝→绿	0.1%乙醇溶液
115	3-[1-(2-丙基醇)-2-哌啶基吡啶		7.8～9.7	蓝→绿	0.1%乙醇溶液

续表

编号	名 称	结 构 式	变色 pH 范围	颜色变化	浓 度
139	金莲橙 OOO（第二变色范围）	参见 112	10.3～12.0	黄→红	参见 112
140	偶氮蓝，二甲苯二偶氮二-α-萘酚-4-磺酸		10.5～11.5	紫→玫瑰红	0.1% 水溶液
141	硝胺；2，4，6-三硝基-*N*-甲基硝基苯胺		10.8～13.0	无→褐红	0.1% 乙醇(60%)溶液
142	茜素蓝 SA		11.0～13.0	橙黄→蓝绿	0.05% 水溶液
143	金莲橙 O，2，4-二羟基偶氮-4-苯磺酸钠		11.0～13.0	黄→橙褐	0.1% 水溶液
144	孔雀绿（第二变色范围）	参见 9	11.5～13.2	蓝绿→无	参见 9
145	2，4，6-三硝基甲苯		11.5～13.2	无→橙	0.1% 或 0.5% 乙醇(90%)溶液
146	桔黄 G，黄光(酸性)橙		11.5～14.0	黄→红	0.1% 水溶液
147	酸性靛蓝[2]，靛二磺酸钠，靛胭脂红		11.6～14.0	蓝→黄	0.25% 乙醇(50%)溶液
148	达旦黄		12.0～13.0	黄→红	0.1% 水溶液
149	三硝基苯甲酸		12.0～13.4	无→橙黄	0.1% 水溶液

续表

编号	名　称	结　构　式	变色 pH 范围	颜色变化	浓　度
150	1,3,5-三硝基苯	NO_2 O_2N NO_2	12.2～14.0	无→橙	0.1%或0.5%乙醇(90%)溶液
151	2-氰基-3,3-双(对硝基苯胺)丙烯腈(第二变色范围)	参见 105	12.6～13.4	黄→橙	0.5 乙醇溶液
152	苯红紫 4B(第二变色范围)	参见 24	13.0～14.0	橙→红	参见 24

① 指 0.05g 指示剂溶于 100ml 浓度为 70%的乙醇溶液中。其他浓度同此。

二、酸碱指示剂的离解常数

1. 某些单色指示剂的离解常数

表 9-2　单色指示剂的 pK_a

指示剂 \ θ/℃ \ I/mol·kg^{-1}	实验温度	标准温度（20℃）			
	0.00	0.01	0.05	0.1	0.5
五甲氧基红	1.86+0.008△①	—	1.86	1.86	—
喹哪啶红	2.63−0.007△	2.8	—	2.90	3.10
六甲氧基红	3.32+0.007△	—	3.32	3.32	—
2，3-二硝基酚	4.10−0.006△	—	3.95	3.90	3.80 (KCl)
α-二硝基酚（2，4-二硝基酚）	4.10−0.006△	—	3.95	3.90	3.80 (KCl)
β-二硝基酚（2，6-二硝基酚）	3.70−0.006△	—	3.95	3.90	3.80 (KCl)
γ-二硝基酚（2，5-二硝基酚）	5.20−0.0045△	—	5.12	5.10	5.00 (NaCl)
七甲氧基红	—	—	5.90	5.90	—
对硝基酚	7.00−0.01△	—	—	—	—
间硝基酚	8.35−0.01△	—	8.30	8.25	8.15 (NaCl)
酚酞				9.4	
百里酚酞				10.0	

① △＝{θ_2}$_℃$−20 即为实验温度 θ_2 与标准温度 θ_1 的差值。

2. 某些双色指示剂的离解常数。

表 9-3　双色指示剂的 pK_a

指示剂 \ θ/℃ \ I/mol·kg^{-1}	实验温度	标准温度(20℃)			
	0.00	0.01	0.05	0.1	0.5
甲酚红紫(酸性范围)				1.51	
百里酚蓝(酸性范围)	1.65(15℃～30℃)	—	1.65	1.65	1.65
2-(对二甲氨基苯偶氮)吡啶				2.0	(0.15mol·L^{-1} $NaNO_3$) 25℃
金莲橙 OO				2.0	
甲基黄				3.3	
甲基橙	3.46−0.014({θ_2}$_℃$−20)	3.46	3.46	3.46	3.46
溴酚蓝	4.10(15℃～20℃)	4.06	4.00	3.85[3]	3.75(KCl)
溴甲酚蓝（溴甲酚绿）	4.90(15℃～30℃)	4.80	4.70	4.66[3]	4.50(KCl) 4.42(NaCl)
甲基红	5.00−0.006({θ_2}$_℃$−20)	5.00	5.00	5.00	5.00
氯酚红	6.25−0.005({θ_2}$_℃$−20)	6.15	6.05	6.00	5.9(KCl) 5.85(NaCl)
茜素红 S				6.07	

续表

指示剂 \ I/mol·kg^{-1} \ θ/℃	实验温度	标准温度(20)			
	0.00	0.01	0.05	0.1	0.5
溴甲酚紫	6.40−0.005({θ_2}$_℃$−20)	6.28	6.21	6.12	5.9(KCl) 5.8(NaCl)
溴百里酚蓝	7.30(15℃～30℃)	7.19	7.13	7.10	6.9(KCl)
中性红				7.40	
苯酚红	8.00−0.007({θ_2}$_℃$−20)	7.92	7.84	7.81	7.6(KCl) 7.5(NaCl)
甲酚红				8.20	
甲酚红紫				8.32	
百里酚蓝	9.20(15℃～30℃)	9.01	8.95	8.90	
金莲橙 OOO				10.95	
茜素黄 R				11.16	

三、混合指示剂

混合指示剂具有颜色改变明显，且变色范围较为狭窄的特点，这主要决定于配制中两者量的比例是否适当，在具体配制时必须注意这点，否则就不能得到如期的效果。现将一些混合指示剂的配制比例及主要性质列于表 9-4 中。

表 9-4　混合酸碱指示剂

指示剂溶液组成	变色点 pH	酸　色	碱　色	备　注[①]
1 份 0.1%甲基黄酒精溶液 1 份 0.1%亚甲基蓝酒精溶液	3.28	蓝　紫	绿	pH3.4 绿色 pH3.2 蓝紫
1 份 0.1%六甲氧基三苯基甲醇酒精溶液 1 份 0.1%甲基绿酒精溶液	4.0	紫	绿	pH4.0 蓝紫色[②]
1 份 0.1%甲基橙水溶液 1 份 0.25%靛蓝二磺酸水溶液	4.1	紫	绿	蓝[②]
1 份 0.1%甲基橙水溶液 1 份 0.1%苯胺蓝水溶液	4.3	紫	绿	
1 份 0.1%溴甲酚绿钠盐水溶液 1 份 0.02%甲基橙水溶液	4.3	橙	蓝　绿	pH3.5 黄色 pH4.05 绿黄 pH4.3 浅绿
3 份 0.1%溴甲酚绿酒精溶液 1 份 0.2%甲基红酒精溶液	5.1	酒　红	绿	
1 份 0.2%甲基红酒精溶液 1 份 0.1%亚甲基蓝酒精溶液	5.4	红　紫	绿	pH5.2 红紫 pH5.4 暗蓝 pH5.6 绿色
1 份 0.1%氯酚红钠盐水溶液 1 份 0.1%苯胺蓝水溶液	5.8	绿	紫	pH5.6 呈淡紫色
1 份 0.1%溴甲酚绿钠盐水溶液 1 份 0.1%氯酚红钠盐水溶液	6.1	黄　绿	蓝　紫	pH5.4 呈蓝紫 pH5.8 蓝色 pH6.0 蓝微带紫 pH6.2 蓝紫
1 份 0.1%溴甲酚紫钠盐水溶液 1 份 0.1%溴百里酚蓝钠盐水溶液	6.7	黄	紫　蓝	pH6.2 黄紫 pH6.6 紫 pH6.8 蓝紫
2 份 0.1%溴百里酚蓝钠盐水溶液 1 份 0.1%石蕊精水溶液	6.9	紫	蓝	
1 份 0.1%中性红酒精溶液 1 份 0.1%亚甲基蓝酒精溶液	7.0	蓝　紫	绿	pH7.0 为蓝紫

续表

指示剂溶液组成	变色点pH	酸 色	碱 色	备 注①
1份0.1%中性红酒精溶液 1份0.1%溴百里酚蓝酒精溶液	7.2	玫 瑰	绿	pH7.4 暗绿 pH7.2 浅红 pH7.0 玫瑰
1份0.1%酚红的50%酒精溶液 2份0.1%氮萘蓝50%酒精溶液	7.3	黄	紫	pH7.2 橙色 pH7.4 紫色，放置后颜色逐渐退去
1份0.1%溴百里酚蓝钠盐水溶液 1份0.1%酚红钠盐水溶液	7.5	黄	紫	pH7.2 暗绿 pH7.4 淡紫 pH7.6 深紫
1份0.1%甲酚红钠盐水溶液 3份0.1%百里酚蓝钠盐水溶液	8.3	黄	紫	pH8.2 玫瑰色 pH8.4 紫色
2份0.1%1-萘酚酞酒精溶液 1份0.1%甲酚红酒精溶液	8.3	浅 红	紫	pH8.2 淡紫 pH8.4 深紫
1份0.1%1-萘酚酞酒精溶液 3份0.1%酚酞酒精溶液	8.9	浅 红	紫	pH8.6 浅绿 pH9.0 紫色
1份0.1%酚酞酒精溶液 2份0.1%甲基绿酒精溶液	8.9	绿	紫	pH8.8 浅蓝 pH9.0 紫色
1份0.1%百里酚蓝50%酒精溶液 3份0.1%酚酞50%酒精溶液	9.0	黄	紫	从黄到绿再到紫
1份0.1%酚酞酒精溶液 1份0.1%百里酚酞酒精溶液	9.9	无	紫	pH9.6 玫瑰色 pH10 紫色
1份0.1%酚酞酒精溶液 2份0.2%尼罗蓝酒精溶液	10.0	蓝	红	pH10 紫色
2份0.1%百里酚酞酒精溶液 1份0.1%茜素黄酒精溶液	10.2	黄	绿	
2份0.2%尼罗蓝水溶液 1份0.1%茜素黄酒精溶液	10.8	绿	红 棕	

① 终点附近指示剂颜色变化的参考颜色。

② 保存于深色瓶中。

第二节 酸碱滴定的pH突跃范围

表 9-5 酸碱滴定的pH突跃范围

类型 \ pH突跃范围 \ 溶液浓度	$1mol \cdot L^{-1}$	$0.1mol \cdot L^{-1}$	$0.01mol \cdot L^{-1}$
强碱滴定强酸①	3.3～10.7	4.3～9.7	5.3～8.7
强碱滴定弱酸②			
K③ 10^{-3}	5.5～11.0	5.6～10.0	5.7～9.0
K 10^{-4}	6.5～11.0	6.6～10.0	6.7～9.0
K 10^{-5}	7.5～11.0	7.6～10.0	7.7～9.0
K 10^{-6}	8.5～11.0	8.6～10.0	8.57～9.14
K 10^{-7}	9.5～11.0	9.56～10.13	9.25～9.46
K 10^{-8}	10.44～11.1	10.21～10.42	9.83～9.87
K 10^{-9}	11.16～11.39	10.78～10.82	—
K 10^{-10}	11.76～11.85	—	—
强酸滴定弱碱②			
K③ 10^{-3}	8.5～3.0	8.4～4.0	8.3～5.0
K 10^{-4}	7.5～3.0	7.4～4.0	7.3～5.0
K 10^{-5}	6.5～3.0	6.4～4.0	6.3～5.0
K 10^{-6}	5.5～3.0	5.4～4.0	5.43～4.86
K 10^{-7}	4.7～3.0	4.44～3.87	4.75～4.54

续表

类型 \ pH突跃范围 \ 溶液浓度	$1mol \cdot L^{-1}$	$0.1mol \cdot L^{-1}$	$0.01mol \cdot L^{-1}$
K 10^{-8}	3.56～2.9	3.79～3.58	4.17～4.13
K 10^{-9}	2.84～2.55	3.22～3.18	—
K 10^{-10}	2.26～2.15	—	—

① pH 突跃范围为化学计量点前后 0.1%。
② pH 突跃范围为化学计量点前后 0.2%。
③ 为相应弱酸或弱碱的离解常数。

表 9-6 弱酸盐、弱碱盐滴定的 pH 突跃范围

类型 \ pH突跃范围 \ 溶液浓度②	$1mol \cdot L^{-1}$		$0.1mol \cdot L^{-1}$		$0.01mol \cdot L^{-1}$	
	−1%～+1%	−0.2%～+0.2%	−1%～+1%	−0.2%～+0.2%	−1%～+1%	−0.2%～+0.2%
强酸滴定弱酸盐						
K① 10^{-3}	1.70～1.60		2.20～2.17		2.75～2.76	
10^{-4}	2.30～2.00	2.18～2.12	2.70～2.60		3.20～3.17	
10^{-5}	3.07～2.22	2.75～2.55	3.30～3.00	3.19～3.13	3.70～3.60	
10^{-6}		3.45～2.87	4.07～3.22	3.75～3.55	4.30～4.00	4.19～4.13
10^{-7}		4.30～2.98		4.45～3.87	5.07～4.22	4.75～4.55
10^{-8}		5.30～3.00		5.30～4.00		5.45～4.87
10^{-9}		6.30～3.00		6.30～4.00		6.30～5.00
强碱滴定弱碱盐						
K① 10^{-3}	12.30～12.40		11.80～11.83			
10^{-4}	11.70～12.00	11.82～11.88	11.30～11.40	11.33～11.36	10.80～10.83	
10^{-5}	10.93～11.78	11.25～11.45	10.70～11.00	10.81～10.87	10.30～10.40	
10^{-6}		10.55～11.13	9.93～10.78	10.25～10.45	9.70～10.00	9.81～9.87
10^{-7}		9.70～11.02		9.55～10.13	8.93～9.78	9.25～9.45
10^{-8}		8.70～11.00		8.70～10.00		8.55～9.13
10^{-9}		7.70～11.00		7.70～10.00		7.70～9.00

① 为相应弱酸、弱碱的离解常数。
② 此行的百分数分别为化学计量点前后滴定剂的不足量或过剩量。

第三节 某些离子及化合物的酸碱滴定测定法

表 9-7 某些离子及化合物的酸碱滴定测定法

被测物质	测定主要步骤
B^{3+}	试液加甲基红，用稀 H_2SO_4 中和至溶液呈红色，煮沸至不冒小气泡，冷却，用 NaOH 中和至溶液变黄色，再用 H_2SO_4 中和至溶液变红，加酚酞，加(0.3～0.5)g 甘露醇，用 NaOH 标准液滴至橙红色，再加甘露醇，继续滴至橙红色，如此反复直至加入甘露醇后橙红色不消失为终点
H_3BO_3	每 10ml $0.1mol \cdot L^{-1}$ 硼酸中，加(3～4)ml 转化糖溶液①，用不含碳酸根的碱溶液滴定至酚酞变为微红色，然后再加 5ml 转化糖，如褪色应重复滴定，直至加入转化糖后微红色不退为终点
CO_2	含 CO_2 气体通入一定过量的 $Ba(OH)_2$ 溶液中，加酚酞，用标准酸滴至溶液呈无色
HCO_3^-	约 $0.1mol \cdot L^{-1}$ 碳酸氢盐溶液 25ml，加 30ml $0.1mol \cdot L^{-1}$ 碱和 10ml 10%$BaCl_2$，用 $0.1mol \cdot L^{-1}$ 酸返滴定至酚酞终点。同时滴定一份含同量碱和 $BaCl_2$ 的空白溶液，二者之差即为碳酸氢酸的量
F^-	试液调至中性，加 1g 中性硅胶和甲基橙-次甲基蓝混合指示剂，加过量的标准酸，加热至(80～90)℃，加(3～4)g 氯化钾，冷却，用标准碱滴定至暗灰色转为亮绿色
GeO_3^{2-}	试液用 H_2SO_4 酸化，煮沸以除去 CO_2，在碱石灰管保护下冷却，用碱中和至甲基红变黄，加(0.5～0.7)g 甘露醇后滴定至酚酞变色，此步手续反复进行，直至加入甘露醇后红色不消失为终点

续表

被测物质	测定主要步骤
K^+	方法1：试样经分解后，用氢氧化钙调至pH9后再过量0.1g，加四苯硼酸钠溶液，过量(3～5)ml，冷却，过滤，水洗，滤液与洗液合并，用HCl调至pH=8～10.5，加达旦黄指示剂，以十六烷基三甲基溴化铵溶液滴定，近终点时再加2滴达旦黄，滴定至溶液由黄转变为红色 方法2：试样经分解后，加甲基橙，调至溶液刚呈红色，加酒石酸-苯胺溶液，静置，过滤，沉淀用乙醇洗涤，加热水溶解，加酚酞，用标准碱滴定至微红色
N(有机化合物中的氮)	试样加无水Na_2SO_4，无水$CuSO_4$及浓H_2SO_4加热消化，冷却，加水及过量NaOH溶液，蒸馏，用硼酸溶液吸收，加甲基红-溴甲酚绿指示剂，用标准酸滴定至微红色
NH_4^+	方法1：样品加入过量碱，蒸馏，用2%硼酸溶液吸收，加甲基红-溴甲酚绿指示剂，用标准酸滴定至微红色 方法2：样品以水溶解后加甲基红，用碱滴至黄色，加37%甲醛溶液，加酚酞，用标准碱滴至浅红色
NO_2^-	将20ml约0.05mol·L^{-1}亚硝酸盐溶液(中和至中性)加至40ml 0.05mol·L^{-1}硫酸肼溶液中，在水浴上加热20min，冷却，加15ml中性甲醛，用标准碱滴定至酚酞终点。用同量的硫酸肼溶液做空白试验，二者所用碱量之差即可计算得亚硝酸盐含量
Ni^{2+}	含镍试液加胍基甲酰胺得胍基甲酰胺镍沉淀，过滤，用酒精洗涤，沉淀溶于过量酸，加甲基红，用标准碱滴定至黄色
P	试样经酸或碱分解，在盐酸性溶液中加柠檬酸-钼酸钠和喹啉，过滤，加过量标准碱溶解沉淀，加麝香草酚蓝-酚酞，用标准酸回滴至溶液呈现亮黄色
HPO_4^{2-}	试样制成溶液后，加甲基橙-溴甲酚绿(1+3)，用碱滴至浅绿色。加百里香酚蓝-酚酞(3+1)，用标准碱滴定至溶液成蓝色中出现紫色
S^{2-}	溶解熔融过的硫化物或结晶物于水中，加10%$BaCl_2$，吸取上清液，加百里酚酞，以标准酸滴定至浅蓝色，加37%甲醛继续滴至浅红色，略待数分钟，再滴至无色
SO_4^{2-}	样品制成溶液后，加联苯胺，静置30min，过滤，沉淀及滤纸移入原烧杯中，加水加热溶解，加酚酞，用标准碱滴定至红色不褪。(近终点时可加入少量中性乙醇，避免终点反复)
SiO_2	试样经碱熔后，用热水浸取，加浓HNO_3使酸度为3mol·L^{-1}，加KCl至饱和，加氟化钾溶液，静止(10～15)min，过滤，沉淀及滤纸移入原烧杯中，加氯化钾-酒精溶液及溴百里酚蓝-酚红指示剂，用标准碱滴至紫色(不计读数)，加沸水，再加指示剂，用标准碱滴至紫红色
W^{6+}	试样分解后加浓HNO_3使W成H_2WO_4沉淀，蒸发至(25～30)ml，加动物胶及热水，在(70～80)℃保温半小时，过滤，洗涤，沉淀移入原烧杯中，加热水煮沸，加酚红，加过量标准NaOH溶液，煮沸，用标准酸滴至橙色，加适当过量的$BaCl_2$溶液，煮沸，再加标准NaOH溶液0.5ml，用标准酸继续滴定至纯黄色

① 蔗糖500g，水325ml，加热溶解，至85℃时加0.1mol·L^{-1} HCl 40ml，保温1h，加0.1mol·L^{-1} NaOH 40ml，用活性炭脱色，过滤，滤液稀至750ml。使用前先以酚酞为指示剂，滴至微红色。

参考文献

1 中南矿冶学院分析化学教研室．化学分析手册．北京：科学出版社，1982：134页

2 日本化学会．化学便览，基础编Ⅰ．丸善株式会社，昭和50年5月：1526页

3 Motelliev S and Toulhoat P. Anal, Chem. Acta, 1993; 271 (2): 323

第十章　沉淀滴定法

本章包括通常称为银量法、汞量法及其他沉淀剂为滴定剂的容量分析方法，这类方法中常作为滴定剂的标准溶液如 $AgNO_3$，$BaCl_2$，$Ba(OH)_2$，$Ba(Ac)_2$，$Hg_2(NO_3)_2$，$Hg(NO_3)_2$，KBr，KCl，KI，$K_4[Fe(CN)_6]$，KSCN，NH_4SCN，NaCl，H_2SO_4，Na_2MoO_4，$Pb(NO_3)_2$，$Bi(NO_3)_3$，Zn^{2+} 等。关于这类溶液的配制及标定方法请参见第一分册。本章着重介绍沉淀滴定判断终点时应用的各种特殊指示剂及吸附指示剂和某些元素及离子的沉淀滴定测定方法。

第一节　沉淀滴定法终点的判断方法

一、某些特殊指示剂

表 10-1　沉淀滴定法中应用的某些特殊指示剂

指示剂		配制及使用方法
名　称	分子式	
铬酸钾	K_2CrO_4	常用 5%水溶液，溶解 5g K_2CrO_4 于 100ml 水中。使用时每 20ml 被滴定溶液以加 0.5ml 此溶液为宜 该指示剂以测定氯化物和溴化物为宜，不适用于测定 I^- 及 SCN^- 等离子。溶液需呈中性或弱碱性（pH=6.5～10.5），如溶液呈酸性应预先用硼砂、碳酸氢钠、碳酸钙或氧化镁中和
铁铵矾（硫酸高铁铵）	$NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	浓度约为 40%的饱和水溶液，为避免铁盐水解，应加入适量 $6mol \cdot L^{-1}$ HNO_3。每 50ml 被测液中加此指示剂 1～2ml 为宜，测定应在强酸性溶液（对于硝酸而言浓度为（0.2～0.5）$mol \cdot L^{-1}$中进行，不能在中性或碱性溶液中进行。适用于测定 Ag^+，Cl^-，Br^-，I^- 及 SCN^- 等离子
硝酸铁	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	称取此盐 150g 溶于 100ml $6mol \cdot L^{-1}HNO_3$ 中，微微煮沸 10min，以除去氮的氧化物，用水稀释至 500ml，用途及使用方法同铁铵矾
四羟基醌	O HO⌬OH HO⌬OH O ($C_6H_4O_6$)	使用粉状指示剂，不需配成溶液。使用时用小匙加入少量固体

二、吸附指示剂

表 10-2　沉淀滴定法中常用的吸附指示剂[①]

（以滴定剂字母顺序排列）

编号	指示剂名称和结构式	滴定剂	被测离子	终点颜色变化	备　注
1	酸性玫瑰红（孟加拉玫瑰红） （结构式：HO, I, O, I, O, I, I, C, Cl, COOK, Cl）	Ag^+	I^-	玫瑰红→紫	常用指示剂的 0.5%水溶液

续表

编号	指示剂名称和结构式	滴定剂	被测离子	终点颜色变化	备 注
2	荧光黄	Ag^+	Cl^-，Br^-，SCN^- I^-	黄绿→玫瑰 黄绿→橙	0.1%乙醇溶液
3	二氯（P）荧光黄	Ag^+	Cl^-，Br^- SCN^- I^-	红紫→蓝紫 玫瑰→红紫 黄绿→橙	在60%～70%乙醇中的0.1%酸溶液或0.1%钠盐水溶液
4	二氯（R）荧光黄	Ag^+	Cl^-，Br^-，I^-	黄绿→浅红	在60%～70%乙醇中的0.1%溶液或0.1%钠盐水溶液
5	二甲基荧光黄	Ag^+	Cl^-，Br^-，I^-	黄绿→浅红	
6	二溴荧光黄	Ag^+	Br^-	橙→桃红	
7	二碘荧光黄	Ag^+	I^-（在Cl^-存在下）	橙→红紫	
8	二氯四溴荧光黄	Ag^+	Br^-，I^-	红黄→紫红	

续表

编号	指示剂名称和结构式	滴定剂	被测离子	终点颜色变化	备　　注
9	二氯四碘荧光黄	Ag^+	I^-	红→红蓝	
10	二甲基二碘荧光黄	Ag^+	I^-	红黄→红紫	
11	曙红；四溴荧光黄	Ag^+	Br^-，I^-，SCN^-	橙→深红	0.5% 钠盐水溶液或在 60%～70%乙醇中的 0.1%酸溶液
12	碘曙红；四碘荧光黄	Ag^+	Br^-，I^-，SCN^-	橙→深红	0.5%钠盐水溶液或 0.1%乙醇溶液
13	四氯四碘荧光黄	Ag^+	I^-	洋红→红蓝	
14	四氯四溴荧光黄	Ag^+	Cl^-，Br^-，I^-	红黄→紫红	

续表

编号	指示剂名称和结构式	滴定剂	被测离子	终点颜色变化	备　注
15	溴酚蓝	Ag^+	Cl^-，Br^-，SCN^- I^- TeO_3^{2-}	黄→蓝 黄绿→蓝绿 紫红→蓝	0.1%酸的乙醇溶液或0.1%钠盐水溶液
16	溴甲酚蓝；溴甲酚绿	Ag^+	Cl^-	紫→浅蓝绿	0.1%酸的乙醇溶液
17	氯酚红	Ag^+	SCN^-	红→蓝	
18	邻苯二酚紫；儿茶酚紫	Ag^+	Cl^-，Br^-，I^-，SCN^-	黄→蓝或绿	
19	溴甲酚紫	Ag^+	SCN^-	浅紫→绿	
20	连苯三酚红	Ag^+	Cl^- Br^-，I^-	玫瑰→蓝 玫瑰→绿	0.2%水溶液
21	酚酞络合腙	Ag^+	Cl^-，Br^-，I^-，SCN^-	玫瑰红→蓝或绿	

续表

编号	指示剂名称和结构式	滴定剂	被测离子	终点颜色变化	备　注
22	二甲酚橙 HOOC·CH₂ N·CH₂ HOOC·CH₂ ; CH₂COOH CH₂·N CH₂COOH ; HO ; O ; CH₃ ; C ; CH₃ ; SO₃H	Ag^+	Cl^- Br^-，I^-	玫瑰→灰蓝 玫瑰→灰绿	0.2%水溶液
23	钙黄绿素 HO ; O ; O ; HOOC·CH₂ N·CH₂ HOOC·CH₂ ; C ; COOH ; CH₂COOH CH₂·N CH₂COOH	Ag^+	Cl^-，Br^-，I^-	橙→玫瑰红	0.2%水溶液
24	罗丹明 6G $C_2H_5\cdot NH$; O ; $NHC_2H_5\cdot Cl$; C ; $COOC_2H_5$	Ag^+	Br^-，Cl^-	红紫→橙	0.1%水溶液
25	酚藏花红 [N ; H_2N ; $\overset{+}{N}$; NH_2] $\cdot Cl^-$	Ag^+	Cl^-	紫→玫瑰红	0.1%水溶液
26	品红，洋红 H_2N ; NH_2 ; CH_3 ; C ; CH_3 ; $\overset{+}{N}H_2\cdot Cl^-$	Ag^+	Cl^- Br^-，I^- SCN^-	红紫→玫瑰 橙→玫瑰 浅蓝→玫瑰	0.1%乙醇溶液
27	3-(2′,4′-二羟基苯)苯酞 OH ; OH ; CH—O ; C═O	Ag^+	Cl^- Br^- I^- SCN^-	微红→红 微红→红 黄→红 黄白色→红	0.1%水溶液

续表

编号	指示剂名称和结构式	滴定剂	被测离子	终点颜色变化	备　注
28	3-(2′, 4′, 6′-三羟基苯)苯酞	Ag^+	Cl^- Br^-, I^- SCN^-	微红→红 黄→红 白略带红→红	0.1%水溶液
29	二溴四氯苯酞	Ag^+	Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-	黄→红	0.2%乙醇溶液
30	*N*-甲基二苯胺-4-磺酸	Ag^+	Cl^-	浅红色为终点	在(1+1)H_2SO_4中的0.1mol·L^{-1}溶液
31	靛喔喱	Ag^+	Cl^-, Br^-	红→蓝	0.05%乙醇溶液
32	红紫酸铵	Ag^+	Cl^-, Br^-, I^-	肉色→紫	0.2%水溶液
33	亚甲紫	Ag^+	Cl^- Br^-	紫→青 紫→绿	0.1%溶液
34	对硝基苯偶氮-α-萘酚	Ag^+	CN^-, Br^-, I^- CN^-, SCN^-	终点呈红色 黄→紫 (pH=9.1～10.2)	

续表

编号	指示剂名称和结构式	滴定剂	被测离子	终点颜色变化	备注
35	2-(4'-硝基苯偶氮)-1-萘酚-4-磺酸	Ag^+	CN^- Cl^- Br^- I^-	红→紫 黄→红 黄→紫 黄→玫瑰红	
36	4-(2'-乙基苯偶氮)-1-萘胺	Ag^+	Cl^-，Br^-，I^-，CN^-，SCN^-	黄→紫	1%的乙醇+乙酸(1+1)溶液
37	萘红	Ag^+	Cl^-，Br^-，I^-，SCN^-	橙→紫	0.2%乙醇溶液
38	乙基红	Ag^+	Cl^-，Br^-，I^-，SCN^-	黄→橙红	0.1%乙醇溶液
39	甲基橙	Ag^+	Cl^-，Br^-，I^-，SCN^-	黄→玫瑰红	
40	刚果红	Ag^+	Cl^-，Br^-，I^-	红→蓝	0.1%水溶液
41	硝氮黄	Ag^+	SCN^-	紫→绿	
42	二蓝光酸性红	Ag^+	Br^-，I^-	玫瑰→灰	
43	变色素 F4B(chromotrope F4B)	Ag^+	Br^-，I^-	玫瑰→灰绿	

续表

编号	指示剂名称和结构式	滴定剂	被测离子	终点颜色变化	备　注
44	亮苔色素 C H, N, N—N O_2N—⟨⟩—N=N— HO_3S SO_3H	Ag^+	Cl^-,Br^-,I^-	红→蓝绿	
45	苯基-1-萘胺-偶氮苯对磺酸 —NH—⟨⟩—N=N—⟨⟩—SO_3H	Ag^+	Cl^-,Br^-,I^-,SCN^-	蓝(或绿)→浅红	
46	间胺黄 ⟨⟩—NH—⟨⟩—N=N—⟨⟩ SO_3H	Ag^+	Cl^-,Br^-,I^-	蓝→红	1%水溶液
47	金莲橙 OO ⟨⟩—NH—⟨⟩—N=N—⟨⟩—SO_3H	Ag^+	Cl^-	黄→玫瑰红	1%水溶液
48	锥虫红 SO_3Na NaO_3S N=N— NH_2 SO_3Na NH_2 SO_3Na N=N— SO_3Na	Ag^+	Cl^-,Br^-,I^-,SCN^-	卤素过量时呈蓝色荧光	1%水溶液
49	酒石黄;联氨黄 O=C—CH—N=N—⟨⟩—SO_3Na N C N $COONa$ SO_3Na	Ag^+	Cl^-,Br^-,I^-,SCN^-	黄绿→黄褐	
50	乙氧基二氨基吖啶乳酸盐 CH H_2N N —NH_2·HOOC·CHOH·CH_3 OC_2H_5	Ag^+	Cl^-,Br^-,I^-,SCN^-	Ag^+过量时呈绿色荧光	
51	溶靛素蓝 IBC NH HN C—C OSO_2H OSO_2H	Ag^+	Br^-,I^-,SCN^-	卤素过量时呈黄绿色荧光	

续表

编号	指示剂名称和结构式	滴定剂	被测离子	终点颜色变化	备　注
52	麦答刺红	Ag^+	Cl^-，Br^-，I^-，SCN^-	草黄色荧光→紫色	
53	樱草黄	Ag^+	Cl^-，Br^-，I^-，SCN^-	卤素过量时呈蓝光荧光	
54	硫代黄素S	Ag^+	Cl^-，Br^-，I^-，SCN^-	卤素过量时呈蓝光荧光	
55	奎宁	Ag^+	Cl^-，Br^-，I^-，SCN^-	黄绿色荧光	
56	中性红	Ag^+	Br^-，I^-	红紫→黄红	
57	二苯基缩氨脲	Ag^+	Cl^- Br^-，I^- SCN^- CN^-，SeO_3^{2-}	亮红→紫 黄→绿 玫瑰红→蓝 红→蓝	0.2%乙醇溶液
58	对二甲氨基亚苄基罗丹宁	Ag^+	CN^-	灰→红	0.02%丙酮溶液
59	2-乙酰基-1,2,5,6-四氢-6-氧-5-(对二甲氨基亚苄基)-3-(2,4-二氯代苯基)-1,2,4-三嗪	Ag^+	Cl^-，Br^-，I^-	黄→玫瑰红	0.2%乙醇溶液

续表

编号	指示剂名称和结构式	滴定剂	被测离子	终点颜色变化	备　注
60	2-乙酰基-1,2,5,6-四氢-6-氧-5-(对二甲氨基亚苄基)-3-苯基-1,2,4-三嗪	Ag^+	Cl^-,Br^-	浅红→深红	
61	2-乙酰基-1,2,5,6-四氢-6-氧-5-(对二甲氨基亚苄基)-3-间硝苯基-1,2,4-三嗪	Ag^+	I^-	玫瑰→黄	
62	辛可宁(弱金鸡纳碱)[1]	Ag^+	I^-	红棕→亮黄	
63	1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚[2]	Ag^+	I^-	红紫→浅绿	0.1%甲醇溶液
64	4-(2-吡啶偶氮)间苯二酚[3](PAR)	Ba^{2+}(含Pb^{2+})	SO_4^{2-}	黄→橙红	过量Ba^{2+}置换出Pb^{2+}，Pb^{2+}与指示剂显色
65	茜素红 S	Ba^{2+}	SO_4^{2-}	黄→玫瑰红	0.4%水溶液
66	偶氮氯膦 I	Ba^{2+}	SO_4^{2-}	红→蓝绿	

续表

编号	指示剂名称和结构式	滴定剂	被测离子	终点颜色变化	备　注
67	对乙氧基菊橙 $C_2H_5O-C_6H_4-N{=}N-C_6H_3(NH_2)-NH\cdot HCl$	Br^-，Cl^-，SCN^-	Ag^+	黄橙→红	
68	萘红(见 37)	Cl^-，Br^-，I^-，SCN^-	Ag^+	橙紫	
69	乙基红(见 38)	Cl^-，Br^-，I^- SCN^-	Ag^+	橙红→紫	
70	罗丹明 6G(见 24)	Br^-	Ag^+	橙→红紫	
71	甲基红 $C_6H_4(COOH)-N{=}N-C_6H_4-N(CH_3)_2$	Ce^{3+}	F^-	黄→玫瑰红	
72	安福洋红 HO_3S，C_2H_5，$N{=}N$，$NHCOCH_3$	Ce^{3+}	F^-	绿→橙；蓝→紫	2%水溶液
73	对乙氧基-α-萘红 $C_2H_5O-C_6H_4-N{=}N-C_{10}H_6-NH_2$	CN^-	Ag^+	橙→紫	0.25%乙醇溶液
74	二苯胺 $C_6H_5-NH-C_6H_5$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	Zn^{2+}	蓝→黄绿	在 96%硫酸中的 1%溶液
75	二苯基联苯胺 $C_6H_5-NH-C_6H_4-C_6H_4-NH-C_6H_5$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	Zn^{2+}	蓝→绿	在 96%硫酸中的 1%溶液
76	邻二甲氧基联苯胺 H_2N，NH_2，CH_3O，OCH_3	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	Zn^{2+}、Pb^{2+}	紫→无色	1%硫酸溶液
77	二甲苯蓝 VB SO_3Na，SO_3，C，$(C_2H_5)_2N$，$N(C_2H_5)_2$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	Zn^{2+}	浅红→绿	
78	专利蓝 V HO，SO_3Na，SO_3，C，$(C_2H_5)_2N$，$N(C_2H_5)_2$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	Zn^{2+}	浅红→绿	

续表

编号	指示剂名称和结构式	滴定剂	被测离子	终点颜色变化	备　注
79	二苯氨基脲	Hg_2^{2+}	Cl^-,Br^-	无色→紫	95%乙醇中1%溶液
80	四碘荧光黄(见12)	Hg_2^{2+}	Br^-,Cl^-	玫瑰→暗红	
81	2-(2-噻唑偶氮)对甲苯酚	Hg^{2+}	Cl^-,Br^-,SCN^-	橙→浅红紫	0.05%乙醇溶液
82	1-(2-噻唑偶氮)-2-萘酚-3,6-二磺酸;TAN-3,6-S	Hg^{2+}	Cl^-,Br^-,SCN^-	黄绿→蓝绿	0.01%水溶液
83	4-甲氧基-2-(2-噻唑偶氮)苯酚	Hg^{2+}	Cl^-,Br^-,SCN^-	黄→玫瑰红(pH1.8水溶液中) 黄→蓝绿(pH=2.9～3.2,在50%乙醇介质中)	
84	酸性玫瑰红(见1)	MoO_4^{2-}	Ag^+	无色→紫红	0.1%水溶液
85	双胺青	MoO_4^{2-}	Pb^{2+}	无色→紫	
86	茜素红S(见65)	Pb^{2+}	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	黄→玫瑰红	
87	四碘荧光黄(见12)	Pb^{2+}	MoO_4^{2-}	橙→暗红	
88	核黄素	SCN^-	Ag^+	SCN^-过量时呈黄绿色荧光	

续表

编号	指示剂名称和结构式	滴定剂	被测离子	终点颜色变化	备注
89	金层素 H_2N N $NH_2 \cdot HCOOH$ CH_3 C CH_3 H	SCN^-	Ag^+	绿色荧光→橙红色荧光	
90	4(2'-乙基苯偶氮)-1-萘胺(见 36)	SCN^-	Ag^+	黄→紫	1%的乙醇＋乙酸(1＋1)溶液
91	玫棕酸[4] O O OH O OH O	SO_4^{2-}	Ba^{2+}	橙→黄	饱和水溶液
92	甲基红(见 71)	$Y(NO_3)_3$	F^-	黄→玫瑰红	

① 本表所收集的指示剂包括与滴定剂或被测离子形成螯合物而呈现颜色变化的一类化合物在内。

第二节 元素及离子的沉淀滴定测定法

表 10-3 以被测元素符号的字母顺序排列，叙述了沉淀滴定测定方法中应用的滴定剂、指示剂及测定方法的一般条件。

表 10-3 元素及离子的沉淀滴定法

被测物质	滴定剂	沉淀组成	指示剂	方法提要
Ag^+	KSCN 或 NH_4SCN	AgSCN	铁铵矾	测定宜在大约 0.8mol·$L^{-1}HNO_3$ 的强酸性介质中进行，至终点时用力摇动。Hg^{2+},NO_2^-,Pd^{2+},SO_4^{2-} 等不应存在
	KBr	AgBr	罗丹明 6G	被测溶液为≤0.3mol·$L^{-1}HNO_3$，银盐溶液浓度≥0.005mol·L^{-1}
	KCl KBr KI	AgCl AgBr AgI	乙氧基菊橙	滴定时介质 pH＝4～5，当 pH≤2 时指示剂变色不明显
	KCl、KBr、KI	同上	萘红	以 Cl^-,Br^- 为滴定剂时溶液 pH＝4～5 为宜，以 I^- 滴定时 pH＝2.0～5.0。每 10ml 分析液加指示剂 4 滴，终点颜色明显程度顺序为 I>Br>Cl
	SCN^-	AgSCN	4-(2'-乙基苯偶氮)-1-萘胺	分析试液呈酸性时需以 NaOH 中和，以乙酸酸化(pH＝2.8～3.3)。测定 Cl^- 时，可加入过量的标准银盐溶液反滴定
	Na_2MoO_4	Ag_2MoO_4	孟加拉玫瑰红	该法用以测定银盐稀溶液结果较好，误差≤0.5%。指示剂量按每 10mg Ag^+ 加 5 滴计，以 0.02～0.1mol·$L^{-1}Na_2MoO_4$ 溶液滴定之
AsO_4^{3-}	KSCN	AgSCN	铁铵矾	在 pH＝7～9 加入 Ag^+ 以沉淀 Ag_3AsO_4，过滤后，将此沉淀溶于 30ml 8mol·L^{-1} HNO_3，稀至 120ml，以 KSCN 溶液滴定之。Ge,少量 Sb 和 Sn 无干扰，在 pH＝7～9 时所有能被 Ag^+ 沉淀的离子不应存在
Ba^{2+}	H_2SO_4	$BaSO_4$	偶氮氯膦(Ⅲ)	在酸性(HCl)条件下，加入一定量丙酮、3 滴指示剂，用 H_2SO_4 标准液滴定至由蓝色变为紫红色为终点[6]

续表

被测物质	滴定剂	沉淀组成	指示剂	方法提要
Br^-	$AgNO_3$ 和 KSCN	AgBr AgSCN	铁铵矾	加入过量的硝酸银以沉淀AgBr后，加入指示剂以KSCN回滴过量的Ag^+，滴定时防止光照，精确测定时在回滴前滤去AgBr，CN^-、Cl^-、I^-、SCN^-、S^{2-}、$S_2O_3^{2-}$有干扰
	$AgNO_3$	AgBr	曙红	测定在pH≥1的酸性介质中进行，可用来测定≥0.0005mol·L^{-1}的微量Br^-，凡在溶液中能被Ag^+沉淀的其他离子有干扰
Cl^-	$AgNO_3$ 和 NaCl	AgCl	等浊度法	在红光下滴定至沉淀的AgCl浊度相同，本法可达到极好精密度和准确度
	$AgNO_3$	AgCl	K_2CrO_4	滴定介质，pH=5～7。指示剂[CrO_4^{2-}]=0.0025mol·L^{-1}为宜，滴定至剧烈摇动后沉淀表面呈浅红色，溶液呈黄色透明为终点。AsO_4^{3-}、Ba^{2+}、Bi^{3+}、Br^-、CN^-、I^-、PO_4^{3-}、Pb^{2+}、S^{2-}及还原剂不应存在
	$AgNO_3$ 和 KSCN	AgCl；AgSCN	铁铵矾	在酸性溶液中加入过量的$AgNO_3$以沉淀AgCl，滤去沉淀后加入指示剂，以KSCN滴定之。若用加入硝基苯而不必过滤的快速方法，精密度则低于前者，Br^-、CN^-、I^-、S^{2-}、SCN^-、$S_2O_3^{2-}$不应存在
	$AgNO_3$	AgCl	荧光素	在聚乙烯醇存在下，NaCl中Cl^-，$AgNO_3$滴定至玫瑰红[7]
	$AgNO_3$	AgCl	二氯荧光黄	被测溶液pH4左右为宜，加入保护胶体时效果更好，终点判断需有一定经验方易确定
	$Hg_2(NO_3)_2$	Hg_2Cl_2	碘曙红	
	$AgNO_3$	AgCl	*N*-甲基二苯胺-4-磺酸	试样溶解后，滤去沉淀，稀释至100ml，取5ml此溶液，加入H_2SO_4(体积比1∶4)5ml、5滴指示剂及3滴0.04mol·$L^{-1}$$Ce(SO_4)_2$溶液，以0.1mol·$L^{-1}$$AgNO_3$滴定之。$Br^-$、$I^-$有干扰，$SO_4^{2-}$、$PO_4^{3-}$、$NO_3^-$、$ClO_4^-$、$F^-$、$C_2O_4^{2-}$、$IO_3^-$、$BrO_3^-$、$Fe^{3+}$、$Al^{3+}$、$Cr^{3+}$、$Ni^{2+}$、$Co^{2+}$、$Cu^{2+}$无干扰
Cl^-,Br^-	$AgNO_3$	AgCl AgBr	亚甲紫	测定常量Cl^-(80～280mg KCl)加8滴指示剂，0.3ml 1mol·L^{-1} H_2SO_4，稀释至100ml后滴定。测定微量Cl^-(4.5～10mg)加3滴指示剂，0.3ml 1mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$和2滴4.5mol·$L^{-1}$$HNO_3$，稀释至50ml后滴定
	$AgNO_3$	AgCl AgBr	靛喔喔	50ml试液中加1ml 0.05%指示剂溶液及1ml 2mol·L^{-1}乙酸，以0.01mol·L^{-1} $AgNO_3$溶液滴定之
Cl^-,Br^-,I^-	$AgNO_3$	AgCl AgBr AgI	邻苯二酚紫(Ⅰ)、连苯三酚红(Ⅱ)、二甲酚橙(Ⅲ)、钙黄绿素(Ⅳ)、红紫酸铵(Ⅴ)	以(Ⅰ)为指示剂时需将分析液预先用稀碱溶液调至出现淡红色，然后进行滴定
Cl^-,Br^-,SCN^-	$Hg(NO_3)_2$	$HgCl_2$；$HgBr_2$；$Hg(SCN)_2$	2-(2-噻唑偶氮)对甲酚	滴定介质pH=0.8～2.0；指示剂加3～5滴，测定(1.4～120)mg Cl^-、Br^-、SCN^-时，误差为0.1%～1.0%，不大于1.0%～1.5%。10～15倍量的Zn^{2+}、Cd^{2+}、Al^{3+}、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Mn^{2+}、NH_4^+、SO_4^{2-}、PO_4^{3-}和F^-等无干扰，Cu^{2+}、Ni^{2+}、Cr^{3+}、$C_2O_4^{2-}$有干扰

续表

被测物质	滴定剂	沉淀组成	指示剂	方法提要
Cl^-，Br^-，I^-，SCN^-	$AgNO_3$	AgCl AgBr AgI AgSCN	苯基-1-萘胺-偶氮苯对磺酸	pH=3～5范围内进行滴定
			甲基橙	中性介质中进行滴定
			乙基红	微碱性介质中进行滴定
			酚酞络合腙	微碱性介质中进行滴定
CN^-	Ag^+	AgCN	对二甲氨基苄叉罗丹宁	25ml试液加入10ml 10%NaOH溶液中，加指示剂3滴，以$AgNO_3$溶液滴定之
CN^-，Br^-，I^-	$AgNO_3$	AgCN AgBr AgI	对硝基-α-萘红	测定CN^-在中性或碱性(pH=9～10)条件下，Br^-、I^-在碱性介质中进行
			2-(4′-硝基苯偶氮)-1-萘酚-4-磺酸	滴定在中性或弱碱性溶液中进行
			4-(4′-硝基苯偶氮)-1-萘酚	以(0.01～0.1)mol·$L^{-1}$$AgNO_3$溶液滴定0.1mol·$L^{-1}$左右被测离子溶液时误差<1%
F^-	$AgNO_3$和KSCN	AgCl AgSCN	铁铵矾	在pH=3.6～5.6沉淀PbClF后，过滤，洗涤并溶解于100ml 0.8mol·$L^{-1}$$HNO_3$中，加入过量的$AgNO_3$，滤液用KSCN溶液滴定之。$Al^{3+}$、$Be^{2+}$、$Fe^{3+}$、大量的$K^+$、$NH_4^+$、$PO_4^{3-}$及$SO_4^{2-}$有干扰
Hg_2^{2+}	NaCl	Hg_2Cl_2	溴酚蓝	
I^-	$AgNO_3$	AgI	二氯荧光黄	测定在0.01mol·$L^{-1}$$HNO_3$中进行，当$I^-$浓度≥0.01mol·$L^{-1}$时，可在$Cl^-$存在下滴定
	$AgNO_3$和KSCN	AgI AgSCN	铁铵矾	本法推荐为快速测定法，分析液中加入过量的$AgNO_3$，慢慢搅拌，加入指示剂后以KSCN溶液滴定之
	$AgNO_3$	AgI	刚果红	滴定在pH=5～5.5的HNO_3介质中进行。允许在Cl^-存在下滴定I^-，I^-含量为Cl^-+I^-总量的≈10%时误差≈1%，>10%时误差≈0.5%
MoO_4^{2-}	$Pb(NO_3)_2$	$PbMoO_4$	四碘荧光素	滴定至溶液自橙色转变为暗红色为终点
Pb^{2+}	Na_2MoO_4	$PbMoO_4$	双胺青	滴定至溶液从无色转变为紫色(沉淀)为终点
SO_4^{2-}	$BaCl_2$	$BaSO_4$	四羟基醌	pH=7～8及含有0.0025mol·$L^{-1}$$SO_4^{2-}$溶液中，加入等量的乙醇，在剧烈搅拌下滴定之，作空白校正。SO_4^{2-}≥8mg时结果良好，倘在pH4测定时可允许少量PO_4^{3-}存在
	$BaCl_2$	$BaSO_4$	茜素S	在水-乙醇介质中进行滴定，并宜作空白滴定进行校正，Al和Fe存在时，以NaF及三乙醇胺掩蔽之
	$Ba(Ac)_2$	$BaSO_4$	偶氮胂(Ⅲ)	经阳离子交换树脂除去阳离子后，测定硫酸雾中SO_4^{2-}[8]
	$BaCl_2$	$BaSO_4$	偶氮氯膦(Ⅲ)	pH=1.5～2.5，加入一定量丙酮，终点由紫红色→蓝(由于白色$BaSO_4$沉淀，实际颜色为蓝灰色)[9] 在含有EDTA，氨三乙酸苯氨羧络合剂与SO_4^{2-}共存体系中，pH=1.5～2.5，终点由紫红→蓝色(蓝灰色)[10]

续表

被测物质	滴定剂	沉淀组成	指示剂	方法提要
SCN^-	$AgNO_3$	AgSCN	硝氮黄	可在氨存在下滴定
	$AgNO_3$	AgSCN	氯酚红	中性介质中进行滴定
	$AgNO_3$	AgSCN	溴甲酚绿	中性介质中进行滴定
TeO_3^{2-}	$AgNO_3$	Ag_2TeO_3	溴酚蓝	滴定时介质 pH＝0.5～10.3、每(5～25)ml 分析液加(3～10)滴指示剂，Te≥25mg 时滴定误差≈1%，不应存在能与 Ag^+ 形成络合物及难溶盐的离子
Zn^{2+}	$AgNO_3$ 和 KSCN	AgSCN $Hg(SCN)_2$	硝酸铁	本法推荐用于测定少量及适量的 Zn，以 $Zn[Hg(SCN)_4]$ 沉淀后，过滤将此沉淀溶于 1.6mol·$L^{-1}HNO_3$ 中，加入过量的 $AgNO_3$，30min 后，加入指示剂并用 KSCN 滴定之，反应为：$Zn[Hg(SCN)_4]+2Ag^+ \rightleftharpoons Zn^{2+}+2AgSCN+Hg(SCN)_2$，$As^{5+}$、$Fe^{3+}$、$Pb^{2+}$、$Sb^{5+}$ 和 Sn^{4+} 允许存在
	$K_4[Fe(CN)_6]$	$K_2Zn[Fe(CN)_6]$	Fe^{3+}(通常以杂质存在)或二苯胺	本法对于有经验的操作者是常规分析方法，测定条件为：0.18mol·L^{-1} HCl，0.75mol·L^{-1} NH_4Cl，总体积为 200ml，20℃，控制滴定速度，Cd^{2+}、Mn^{2+}、大量 Fe^{3+}、大多数重金属、NO_3^- 及氧化剂不允许存在
	Na_2S	ZnS		在标定 Na_2S 的同时进行测定，是测定 Zn^{2+} 的常规方法之一，在碱性溶液中所有能与 Na_2S 作用的离子有干扰，不允许存在

参考文献

1 张孙玮，汤福隆，张泰．现代化学试剂手册，第二分册．北京：化学工业出版社，1987年：240
2 张孙玮，汤福隆，张泰．现代化学试剂手册，第二分册．北京：化学工业出版社，1987年：250
3 郑礼胜等．化学世界．1994；35 (6)：315
4 张孙玮，汤福隆，张泰．现代化学试剂手册，第二分册．北京：化学工业出版社；1987：235
5 张孙玮，汤福隆，张泰．现代化学试剂手册，第二分册．北京：化学工业出版社；1987年：253
6 赵明，林春荣．涂料工业．1987；(4)：39
7 张选科．化学试剂．1987；9 (1)：59
8 田仪芳，喇国静，魏迅．中国环境监测．1988；4 (3)：11
9 赵明，林春荣．涂料工业．1987；(4)：39
10 顾先觉等．化学世界．1990；31 (11)：510

第十一章　氧化还原滴定法

第一节　物质的预氧化和预还原

有时，为了便于用氧化还原法测定，需要用适当的氧化剂或还原剂，把待测物质氧化或还原成合适的还原态或氧化态，再用还原性或氧化性标准溶液滴定。一般来说，预氧化或预还原所用的氧化剂或还原剂必须在滴定前除去。

一、物质的预氧化方法

表 11-1　物质的预氧化

氧化剂	被氧化的物质	除去多余氧化剂方法
铋酸钠 ($NaBiO_3$)	硝酸溶液中，2价锰氧化至高锰酸根	过滤除去
二氧化铅 (PbO_2)	pH=2～6，于焦磷酸盐缓冲液：3价铈氧化为4价；4价钒氧化为钒酸根；3价铬氧化为重铬酸根	过滤除去
过硫酸铵 ($(NH_4)_2S_2O_8$)	硝酸溶液，加少许银盐作催化剂：2价锰氧化为高锰酸根；3价铬氧化为重铬酸根；4价钒氧化为钒酸根	煮沸除去
高氯酸 ($HClO_4$)	热的浓 $HClO_4$ 溶液，把4价钒氧化为钒酸根，3价铬氧化为重铬酸根	迅速冷却至室温，水稀释
臭氧 (O_3)	硝酸溶液中加少许银盐作催化剂，把 Mn^{2+} 氧化为 MnO_4^-。在磷酸和硫酸溶液中，Ce^{3+} 氧化为 Ce^{4+}、V(Ⅳ)氧化至 VO_4^{3-}。在碱性溶液中，SeO_3^{2-}、TeO_3^{2-} 氧化为 SeO_4^{2-}、TeO_4^{2-}。在酸性或碱性溶液中，AsO_2^- 和 SbO_2^- 分别氧化至 AsO_4^{3-} 和 SbO_4^{3-}；Hg_2^{2+} 氧化至 Hg^{2+}。	煮沸除去
过氧化银 (Ag_2O_2)	酸性溶液：4价钒氧化为钒酸根，2价锰氧化为高锰酸根，3价铬氧化至重铬酸根，3价铈氧化至4价铈	过滤除去

二、物质的预还原方法

表 11-2　物质的预还原

还原剂	被还原的物质	除去多余还原剂的方法
二氧化硫或亚硫酸	二氧化硫或亚硫酸用于还原铁至2价，最高酸度为0.05mol·L^{-1}硫酸	煮沸或通入二氧化碳除去
二氯化锡	在热溶液中 $SnCl_2$ 还原 Fe^{3+} 为 Fe^{2+}，必须控制 $SnCl_2$ 用量，否则使测定结果不准确	多余的二氯化锡加入过量的二氯化汞除去
锌-汞齐还原柱（又称Jone还原柱）	加1mol·L^{-1}盐酸，满过20筛孔的锌粉，1min后倒去液体，加适量的0.13mol·L^{-1}硝酸汞，猛烈搅拌3min，用水洗至中性，即锌-汞粉，装入一根直径（18～20）mm，长为（350～500）mm的玻管，玻管下端装有多孔瓷板和玻璃棉，使锌-汞粉不能透过，还原的溶液倒入玻管上端，使溶液缓慢流经锌-汞粉，从玻管下端收集已被还原好的溶液，备测定用 在硫酸介质中能还原的物质： Cr^{3+} 被还原至 Cr^{2+} Cu^{2+} 被还原至 Cu^0 Fe^{3+} 被还原至 Fe^{2+}	

续表

还 原 剂	被 还 原 的 物 质	除去多余还原剂的方法
锌-汞齐还原柱（又称Jone还原柱）	Eu^{3+}被还原至Eu^{2+} Mo^{6+}被还原至Mo^{3+} Ti^{4+}被还原至Ti^{3+} V(Ⅴ)被还原至V(Ⅱ)	
银粉还原柱	还原银粉或电沉积银粉代替锌-汞粉，装入玻管即成银粉还原柱，在盐酸介质中可还原的物质： Cu^{2+}被还原至Cu^{+} Fe^{3+}被还原至Fe^{2+} Mo^{6+}被还原至Mo^{5+} V(Ⅴ)被还原至V(Ⅳ)	
铅还原柱	(20～100)筛孔的铅粉装入直径10mm长300mm的玻管中，玻管两端均用玻璃棉塞住（约10mm），用此还原柱还原钛	
铋还原柱 锑还原柱 镍还原柱 锡还原柱 铁还原柱	还原钼和钒 还原铁、锡、铀和钨 还原铁、钼、锡、钛、铀、钒和钨 还原铁、钼、铀 还原钛、铀	

第二节 氧化还原指示剂

本节列出氧化还原法中常用的指示剂，表中E_{ind}为指示剂条件电位，它表示溶液中约含$1mol \cdot L^{-1}H^{+}$时，指示剂的颜色改变至明显可见的颜色时的电位（以标准氢电极为标准）。在这个电位时，指示剂的还原形态和氧化形态的浓度相等。如果指示剂是单色指示剂，电位与指示剂的总浓度有关，如指示剂还原形态是无色的，指示剂的总浓度增加时，电位要稍偏正一些。如果指示剂的两种状态都有颜色，E_{ind}与指示剂的总浓度无关。E_{ind}与用电位法测定的式量电位（formal Potential）有微小的差别。在选用指示剂时必须使指示剂的E_{ind}与化学计量点的电位一致或在其突跃范围内[1,2]。

一、$E_{ind} \geq 0.75V$的指示剂

表11-3按E_{ind}值大小排列，这类指示剂受溶液的pH值和离子强度的影响小。

表11-3 $E_{ind} \geq 0.75V$的指示剂

编号	名称	结 构 式	$E_{ind}^{①}$/V	颜色变化		配制	备 注
				氧化形	还原形		
1	2,2'-联吡啶的钌络合物	(2,2'-联吡啶结构) +Ru(Ⅳ)	+1.33	蓝绿色	黄色	1.17g 2,2'-联吡啶，0.69g钌盐溶于100ml水中	
2	邻,邻二苯胺二甲酸	HOOC—C₆H₄—NH—C₆H₄—COOH	+1.26	淡紫色	无 色	0.1g指示剂溶于20ml 5%碳酸钠中，用水稀释至100ml	
3	丁二肟	$H_3C—C(=N—OH)—C(=N—OH)—CH_3$	+1.25	黄绿色	红 色	0.1%乙醇溶液	

续表

编号	名称	结构式	$E^{\ominus}_{ind}$①/V	颜色变化		配制	备注
				氧化形	还原形		
4	6-硝基-1,10-二氮菲亚铁络合物	NO_2 N N + Fe^{2+}	+1.25	淡蓝色	红色	1.485g指示剂与0.695g硫酸亚铁溶于100ml水	
5	2,2'-联吡啶亚铁络合物	N N + Fe^{2+}	+1.14	蓝色	深红色	1.485g指示剂与0.695g硫酸亚铁溶于100ml水中	
6	罗丹明B	$\{(C_2H_5)_2N$ O $\overset{+}{N}(C_2H_5)_2\}Cl^-$ C COOH	≈+1.1	桔红色	黄色	0.005 $mol \cdot L^{-1}$水溶液	
7	邻,间二苯胺二甲酸	COOH COOH —NH—	+1.12	淡紫	无色	0.1g指示剂溶于20ml 5%碳酸钠，用水稀释至100ml	
8	对氨基二苯胺	—NH— —NH_2	+1.10	红紫	无色	0.1%水溶液	
9	二甲苯蓝As	C_2H_5 N—CH_2— NaO_3S— C $\overset{+}{N}$—CH_2— SO_3^- C_2H_5	+1.09	红	黄绿	0.1%水溶液	
10	卟吩	N H N H N N	+1.09	无色	红		E_{ind}随pH变化 pH5 E_{ind}=0.85V pH7 E_{ind}=0.73V
11	N-苯基邻氨基苯甲酸	COOH —N(H)—	+1.08	红紫	无色	0.107g指示剂溶于20ml 5%碳酸钠溶液，用水稀释100ml	在0.5 $mol \cdot L^{-1}$硫酸中E_{ind}=0.98±0.1V
12	2,4-二氨基二苯胺	NH_2 —N(H)— —NH_2	+1.08	红	无色	0.1%水溶液	

续表

编号	名称	结构式	$E_{ind}^{①}$/V	颜色变化		配制	备注
				氧化形	还原形		
13	2-硝基二苯胺	NO_2 —NH—	+1.06 ±0.02	红紫	浅黄	0.05 mol·L^{-1} 指示剂溶于浓硫酸，使用时用浓硫酸稀至 0.005 mol·L^{-1} 用(3～5)滴	
14	对硝基二苯胺	—NH— —NO_2	+0.99	紫	无色	同 13	
15	5，6-二甲基-1，10-二氮菲亚铁络合物	CH_3 CH_3 N N + Fe^{2+}	+0.97	黄绿	红	1.485g 及 0.695g 硫酸亚铁溶于 100 ml 水中	
16	1，10-二氮菲亚铁络合物	N N + Fe^{2+}	+1.06	淡蓝	红	同 15	
17	羊毛罂红 A	C_2H_5 SO_3NH_4 C NCH_2— + NCH_2— SO_3^- C_2H_5 SO_3NH_4	+0.97	橘红	黄绿	0.1%水溶液	
18	酸性绿 Acid Green	SO_3Na C —$N(CH_3)_2$ + —$N(CH_3)_2$ SO_3^-	+0.96	橘红	黄绿	0.1%水溶液	
19	喹啉蓝 quinoline blue	I $CH_2CH_2CH(CH_3)_2$ N CH N $CH_2CH_2CH(CH_3)_2$	+0.95	橙(酸性)	无色	0.1%水溶液	
20	专利蓝 V patent blue	H $(C_2H_5)_2N$— C —$N(C_2H_5)_2$ SO_3H HO SO_3H	≈ +0.95	红色	黄色	0.1%水溶液	

续表

编号	名称	结构式	$E_{ind}^{①}$/V	颜色变化		配制	备注
				氧化形	还原形		
21	特等羊毛罂粟蓝 setocyanine supra	Cl; CH_3; NHC_2H_5; C; $\overset{+}{N}HC_2H_5$ }Cl^-	+0.95	橙红	黄	0.1%水溶液	
22	二甲苯花黄 FF xylene cyanole FF	NaO_3S; SO_3^-; C; $\overset{+}{N}HC_2H_5$; $\overset{+}{N}HC_2H_5$	+0.95	橘红	黄绿	0.1%水溶液	
23	2-(2-硝基苯胺)-苯甲酸	NO_2; COOH; H; N	+0.94	紫红	无色	1%的浓硫酸溶液	
24	可来通耐蓝 FR colliton fast blue FR	O; NH_2; O; N; H; OCH_3	≈ +0.94	蓝绿	无色	1%水溶液	用于溴酸盐和重铬酸钾法中
25	可来通耐蓝-绿 B colliton fast blue B	HO; O; NHC_2H_4OH; HO; O; NHC_2H_4OH	≈ +0.94	蓝绿色	无色	1%水溶液	同 24
26	毛罂蓝 O setoglaucine O	Cl; CH_3; $N(CH_3)_2$; C; $\overset{+}{N}(CH_3)_2$ }Cl^-	+0.94	红棕	黄色	0.1%水溶液	
27	耐绿 FCF fast green FCF	SO_3Na; HO; C; C_2H_5; N—CH_2; SO_3Na; $\overset{+}{N}$—CH_2; C_2H_5; SO_3^-	+0.94	深红	黄绿	0.1%水溶液	
28	夜蓝 night blue	H_2N; C; $N(C_2H_5)_2$; $\overset{+}{N}(C_2H_5)_2$ }Cl^-	+0.93	桃红	绿	0.1%水溶液	
29	联苯胺	H_2N—⬡—⬡—NH_2	+0.92	蓝	无色	1g 联苯胺溶于 100ml 浓硫酸中，不能用于含钨酸根的溶液	对溶液的 pH 很敏感 pH1 E_{ind}=0.86V pH2 E_{ind}=0.80V pH3 E_{ind}=0.74V

续表

编号	名称	结构式	$E_{ind}^{①}$/V	颜色变化		配制	备注
				氧化形	还原形		
30	2(4-磺基苯胺)-苯甲酸	$HO_3S-C_6H_4-NH-C_6H_4-COOH$	+0.91	紫红	无色	1%浓硫酸溶液	
31	4,7-二甲基-1,10-二氮菲亚铁络合物	4,7-二甲基-1,10-二氮菲 (CH_3, CH_3) $+ Fe^{2+}$	+0.88	黄绿	红	0.3g 分子指示剂加 0.01mol·L^{-1}硫酸亚铁，配成 0.01mol·L^{-1}溶液	用在 0.5mol·L^{-1}酸中颜色变化明显
32	二甲基二氨基联苯	$H_2N-C_6H_3(CH_3)-C_6H_3(CH_3)-NH_2$	+0.87	黄	无色	1g 二甲基二氨基联苯溶于 100ml 浓 H_2SO_4	对溶液的 pH 很敏感 pH1 E_{ind}=0.81V pH2 E_{ind}=0.75V pH3 E_{ind}=0.67V
33	2,2'-联吡啶锇络合物	2,2'-联吡啶 +Os(Ⅱ)	+0.86	蓝绿	黄	1.17g 2,2'-联吡啶 0.69g 锇盐溶于 100ml 水中	
34	3,4,7,8-四甲基-1,10-二氮菲亚铁络合物	3,4,7,8-四甲基-1,10-二氮菲 (CH_3×4) $+ Fe^{2+}$	+0.85	黄绿	红	同 31	用在 0.1mol·L^{-1}酸中颜色变化明显
35	联邻甲氧苯胺	$H_2N-C_6H_3(OCH_3)-C_6H_3(OCH_3)-NH_2$	+0.85	红	无色	1%浓硫酸溶液	
36	二苯胺磺酸钠	$C_6H_5-NH-C_6H_4-SO_3Na$	+0.85	红紫	无色	0.2%钠盐水溶液	
37	二苯胺磺酸钡	$[C_6H_5-NH-C_6H_4-SO_3]_2Ba$	+0.84	红紫	无色	0.2%钡盐水溶液	在钨酸盐存在时滴定亚铁用

续表

编号	名称	结构式	$E_{ind}^{①}/V$	颜色变化		配制	备注
				氧化形	还原形		
38	4-羟基菊橙盐酸盐	$HO—⟨⟩—N═N—⟨⟩(NH_2)—NH_2 \cdot HCl$	+0.83	黄	红	0.1%水溶液	
39	4-甲氧基菊橙盐酸盐	$CH_3O—⟨⟩—N═N—⟨⟩(NH_2)—NH_2 \cdot HCl$	+0.83	黄	红	0.1%水溶液	
40	4-乙氧基菊橙盐酸盐	$C_2H_5O—⟨⟩—N═N—⟨⟩(NH_2)—NH_2 \cdot HCl$	+0.82	淡黄	红	0.1%乙醇溶液	
41	*N*-甲基二苯胺对磺酸	$⟨⟩—N(CH_3)—⟨⟩—SO_3H$	+0.81	红	无色	0.1g*N*-甲基二苯胺对磺酸溶于100ml0.05 mol·L^{-1}碳酸钠中	
42	甲基红	$(CH_3)_2N—⟨⟩—N═N—⟨⟩—COOH$	≈ +0.80	无色	红	0.1%水溶液	
43	10(2-二甲氨基丙基)-吩噻嗪盐酸盐	吩噻嗪(S…N)$—CH_2—CH(CH_3)—N(CH_3)_2 \cdot HCl$	+0.80	紫	绿	0.1%水溶液(加1滴柠檬酸存于棕色瓶中)	
44	1-(乙酰氧乙基)-4-〔γ-2-(氯吩噻嗪-10)-丙基〕-吩噻嗪	氯吩噻嗪(Cl; S…N)$—(CH_2)_3—$吩噻嗪(S, NH)$—(CH_2)_2—O—C(═O)—CH_3$	+0.7~+0.9	红	绿	0.1%指示剂在0.005mol·L^{-1}盐酸溶液中	
45	2-氯-10〔3-(1-羟乙基-4-哌嗪)-丙基〕-吩噻嗪	氯吩噻嗪(Cl; S…N)$—(CH_2)_3—N$(哌嗪)$N—CH_2CH_2OH$	+0.7~+0.9	红	绿	0.1%的0.005mol·L^{-1}盐酸溶液	

续表

编号	名称	结构式	$E_{ind}^{①}$/V	颜色变化		配制	备注
				氧化形	还原形		
46	10-〔3-(1-羟乙基-4-哌嗪)-丙基〕-2-三氟甲基吩噻嗪	CF_3; S, N—$(CH_2)_3$—N N—CH_2CH_2OH	+0.7～+0.9	橙红	绿	同45	
47	10-〔3-(4-羟基哌啶)-丙基〕-2-氰基吩噻嗪	CN; S, N—$(CH_2)_3$—N —OH	+0.7～+0.9	橙红	绿	同45	
48	10-二甲氨丙基-吩噻嗪	S, N—$(CH_2)_3N(CH_3)_2$	+0.7～+0.9	橙红	绿	同45	
49	二苯基联苯胺硫酸盐	C_6H_5—NH—C_6H_4—C_6H_4—NH—C_6H_5 · H_2SO_4	+0.76	紫	无色	0.1%的稀硫酸溶液	
50	二苯胺硫酸盐	C_6H_5—NH—C_6H_5 · H_2SO_4	+0.76	紫	无色	0.1%的稀硫酸溶液	不能用于含有钨酸根的溶液
51	二苯胺	C_6H_5—NH—C_6H_5	+0.76	紫	无色	1%的浓硫酸溶液	
52	对二甲氨基苯胺盐酸盐	H_2N—C_6H_4—$N(CH_3)_2$ · 2HCl	+0.75	红	无色	0.1%的稀盐酸溶液	

① 以标准氢电极(NHE)为标准。

二、E_{ind}<0.75V 的指示剂

表11-4列出的指示剂按E_{ind}值大小排列，这类指示剂对溶液的pH值和离子强度变化很灵敏，因此在使用时必须考虑这些因素对指示剂的影响。

表 11-4 E_{ind}<0.75V 的指示剂

类别	名称	结构式	pH=0～9时，E_{ind}/V						颜色变化		配制
			0	5	6	7	8	9	氧化形	还原形	
靛酚类	（1）间磺酸-2′,6′-二溴靛酚	Br, Br, SO_3H, O=, =N–, –OH	0.69	0.39	0.33	0.28	0.21	0.15	红色（酸性）蓝色（碱性）	无色或极淡颜色	均配制成0.1%水溶液或乙醇溶液使用
	（2）间溴-2′,6′-二氯靛酚	Cl, Cl, Br, O=, =N–, –OH	0.67	0.37	0.31	0.25	0.19	0.13			
	（3）间溴靛酚	Br, O=, =N–, –OH	0.67	0.37	0.31	0.248	0.19	0.13			
	（4）2′,6′-二溴靛酚	Br, Br, O=, =N–, –OH	0.668	0.34	0.28	0.22	0.16	0.10			
	（5）邻磺酸-2′,6′-二溴靛酚	Br, Br, SO_3H, O=, =N–, –OH	0.66	0.36	0.30	0.24	0.18	0.12			
	（6）邻溴靛酚	Br, O=, =N–, –OH	0.659	0.36	0.30	0.24	0.18	0.12			
	（7）邻氯靛酚	Cl, O=, =N–, –OH	0.663	0.36	0.30	0.232	0.18	0.12			
	（8）靛酚	O=, =N–, –OH	0.649	0.35	0.29	0.227	0.17	0.11			

续表

类别	名称	结构式	pH=0~9时,E_{ind}/V						颜色变化		配制
			0	5	6	7	8	9	氧化形	还原形	
靛酚类	(9) 邻氯-2',6'-二氯靛酚		0.64	0.34	0.28	0.219	0.16	0.10	红色(酸性) 蓝色(碱性)	无色或极淡颜色	均配制成0.1%水溶液或乙醇溶液
	(10) 2',6'-二氯靛酚		0.64	0.34	0.28	0.217	0.16	0.10			
	(11) 间甲靛酚		0.63	0.33	0.27	0.208	0.15	0.09			
	(12) 邻甲靛酚		0.616	0.31	0.25	0.19	0.13	0.07			
	(13) 邻甲基-2',6'-二氯靛酚		0.60	0.30	0.24	0.181	0.121	0.06			
	(14) 百里靛酚		0.59	0.29	0.23	0.174	0.11	0.05			
	(15) 邻甲氧基-2',6'-二溴靛酚		0.58	0.28	0.22	0.159	0.10	0.04			

续表

类别	名称	结构式	pH=0～9时，E_{ind}/V						颜色变化		配制
			0	5	6	7	8	9	氧化形	还原形	
靛酚类	(16) 间甲苯撑二氨靛酚	CH_3; NH; NH_2; O; N; OH	0.55	0.25	0.19	0.125	0.07	0.01	红色(酸性) 蓝色(碱性)	无色或极淡颜色	均配制成0.1%水溶液或乙醇溶液
	(17) 2-磺酸钠-5,6-苯并-靛酚钠	SO_3Na; O; N; ONa	0.54	0.24	0.18	0.123	0.06	0.00			
	(18) 2-磺酸钠-5,6-苯并-2′,6′-二氯靛酚钠	Cl; SO_3Na; O; N; ONa; Cl	0.54	0.24	0.18	0.119	0.06	0.00			
对氧氮苯类和对硫氮苯类	(1) 2-氯-10-二甲氨丙基-吩噻嗪盐酸盐	$(CH_2)_3—N(CH_3)_2 \cdot HCl$; N; Cl; S	0.730	—	—	—	—	—	紫红	绿	0.1%的0.005 $mol \cdot L^{-1}$盐酸溶液
	(2) 亮甲苯蓝	N; H_2N; O; CH_3; $\overset{+}{N}(CH_3)_2 \cdot Cl^-$	0.583	0.149	0.089	0.047	0.015	−0.016	蓝(pH=1～10) 红(pH>10)	无色	0.1%水溶液
	(3) 劳氏紫(二氨基苯噻嗪)	N; H_2N; S; $\overset{+}{N}H_2 \cdot Cl^-$	0.543	0.135	0.093	0.060	0.030	0.00	紫	无色	0.1%水溶液
	(4) 乙基羊脂蓝(3,9-双二乙氨基苯噁嗪的硝酸盐	N; $(H_5C_2)_2N$; O; $\overset{+}{N} \cdot NO_3^-$; $(C_2H_5)_2$	0.54	0.089	0.001	−0.072	−0.115	−0.146	蓝绿	无色	0.1%水溶液

续表

类别	名　称	结　构　式	pH=0～9时，E_{ind}/V						颜色变化		配　制
			0	5	6	7	8	9	氧化形	还原形	
对氧氮苯类和对硫氮苯类	(5) 亚甲蓝	$(H_3C)_2N$, N, S, $\overset{+}{N}\cdot Cl^-$, $(CH_3)_2$	0.532	0.101	0.047	0.011	−0.02	−0.05	蓝	无色	0.1%水溶液
	(6) 1-羟基-7-二甲氨基吩噁嗪酮	$(H_3C)_2N$, N, O, OH, O	0.512 (pH 0.16)	0.161	0.119	—	—	—	红	黄绿	0.0128g 指示剂溶于 50ml4mol·L^{-1}HCl，放置一夜用上层透明溶液
	(7) 甲基羊脂蓝	$(H_3C)_2N$, N, O, $\overset{+}{N}\cdot Cl^-$, $(CH_3)_2$, $\}\frac{1}{2}ZnCl_2$	0.477	0.038	−0.021	−0.061	−0.093	−0.123	深蓝	无色	0.1%水溶液
	(8) 1-甲基-7-二甲氨基吩噁嗪酮	$(H_3C)_2N$, N, O, CH_3, O	0.411 (pH 1.78)	0.138	—	—	—	—	红	黄绿	0.0127g 指示剂溶于 50ml4mol·L^{-1}HCl，放置一夜用上层透明液
	(9) 尼罗蓝(氨基萘基二乙氨基苯噁嗪的硫酸盐)	H_2N, N, O, $\overset{+}{N}(C_2H_5)_2\cdot\frac{1}{2}SO^{2-}$	0.41	−0.011	−0.071	−0.122	−0.159	−0.192	蓝(pH=1～10) 红(pH>10)	无色	0.1%水溶液
	(10) 7-氨基吩噁嗪酮	H_2N, N, O, O	0.407 (pH 0.3)	0.121	0.070 (pH 6.5)	—	—	—	红	无色	0.01g 指示剂其他同本类(5)
	(11) 1-甲基-7-氨基吩噁嗪酮	H_2N, N, O, CH_3, O	0.394 (pH 0.16)	0.049 (pH 5.2)	—	—	—	—	红	黄绿	0.01g 指示剂，其他同本类(5)

续表

类别	名称	结构式	pH=0～9 时, E_{ind}/V						颜色变化		配制
			0	5	6	7	8	9	氧化形	还原形	
对氧氮苯类和对硫氮苯类	(12) 2-乙酰氨基吩嗯嗪酮		0.375 (pH 0.84)	—	0.085 (pH 6.30)	—	—	—	红	黄绿	0.013g 指示剂，其他同本类(5)
	(13) 1-羟基-7-氨基吩嗯嗪酮		0.371 (pH 0.50)	0.148 (pH 4.68)	0.052 (pH 5.51)	—	—	—	红	黄绿	0.011g 指示剂，其他同本类(5)
	(14) 2-氨基吩嗯嗪酮		0.370 (pH 0.92)	0.157 (pH 4.80)	0.039 (pH 6.33)	—	—	—	红	黄绿	0.010g 指示剂，其他同本类(5)
	(15) 坚牢棉蓝 fast		—	0.145	0.105	0.080	0.050	—	蓝	无色	0.1%水溶液
	(16) 蝇菌素(又称木斯卡林)		—	0.13	0.08	0.05	0.02	—	蓝	无色	0.1%水溶液
	(17) 棓花青		—	—	0.08	0.02	−0.032	−0.095	蓝 (pH=5.5～8) 红紫 (pH<4,>8)	无色	0.1%碱性水溶液

续表

类别	名称	结构式	pH=0～9时，E_{ind}/V						颜色变化		配制
			0	5	6	7	8	9	氧化形	还原形	
对氧氮苯类和对硫氮苯类	（18）五棓子非林（又称媒染棓酸天蓝）	HO OH N HN O $\overset{+}{N}(CH_3)_2 \cdot X^-$ SO_3H	—	−0.003	−0.077	−0.142	−0.202	−0.262	绿（酸性）绛红（碱性）	无色	0.1%水溶液
	（19）亮茜蓝（又称媒染茜素亮蓝）	$(CH_3)_2N$ S OH O N SO_3H	—	−0.04	−0.112	−0.174	−0.226	−0.279	蓝（酸性）紫（水中）	无色	0.1%水溶液
靛蓝磺酸类	（1）靛蓝四磺酸	O HO_3S C C═C N H SO_3H SO_3H N H C O SO_3H	0.365	0.065	0.06	−0.046	−0.83	−0.11	蓝	无色	0.1%水溶液
	（2）靛蓝二磺酸	O H SO_3H C N SO_3H C═C N C SO_3H H O	0.332	0.032	−0.02	−0.08	−0.11	−0.14	蓝	无色	0.1%水溶液
	（3）靛蓝二磺酸钠（又称酸性靛蓝）	O H SO_3Na C N C═C N C SO_3Na H O	0.291	−0.01	−0.07	−0.125	−0.16	−0.2	蓝	无色	0.1%水溶液

续表

类别	名称	结构式	pH=0～9时,E_{ind}/V						颜色变化		配制
			0	5	6	7	8	9	氧化形	还原形	
靛蓝磺酸类	(4) 靛蓝磺酸	O; C; H; N; C=C; N; C; H; O; SO_3H	0.262	−0.04	−0.10	−0.16	−0.19	−0.22	蓝	无色	0.1%水溶液
对二氮苯类	(1) 氯化四乙基酚藏花红 (又称紫水晶紫)	N; $(C_2H_5)_2N$; N; $\overset{+}{N}(C_2H_5)_2\cdot Cl^-$	0.355	−0.08	−0.167	−0.254	−0.34	−0.43	紫	无色	0.1%水溶液
	(2) 碱性藏花红 T	I: H_3C; N; CH_3; H_2N; N; $\overset{+}{N}H_2\cdot Cl^-$ II: H_3C; N; CH_3; H_2N; N; $\overset{+}{N}H_2Cl^-$; CH_3	0.290	—	—	—	—	—	蓝紫(酸性) 棕(碱性)	无色	0.05%水溶液
	(3) 碘化四甲基酚藏花红	N; $(CH_3)_2N$; N; $\overset{+}{N}(CH_3)_2\cdot I^-$	0.288	−0.113	−0.193	−0.273	−0.35	−0.43	紫	无色	0.1%水溶液

续表

类别	名　称	结　构　式	pH=0～9时,E_{ind}/V						颜色变化		配　制
			0	5	6	7	8	9	氧化形	还原形	
对二氮苯类	(4) 二甲基酚藏花红（又称品红,亚甲紫）	H_2N, N, N, $\overset{+}{N}(CH_3)_2 \cdot Cl^-$	0.286	−0.104	−0.182	−0.26	−0.34	−0.42	紫	无色	0.1%水溶液
	(5) 酚藏花红	H_2N, N, N, $\overset{+}{N}H_2 \cdot Cl^-$	0.28	−0.10	−0.176	−0.252	−0.33	−0.40	红	无色	0.1%水溶液
	(6) 中性红（又称甲苯红）	① H_2N, N, N, CH_3, NH_2 · HCl	0.237	−0.17	−0.26	−0.33	−0.39	−0.45	红	无色	0.1g指示剂溶于100ml 60%乙醇中
	(7) 硫青（又称氯胩青素）	O, N, N, CH_3	0.207 (pH3) 0.092 (pH3)	0.086 0.078	0.026	−0.034	−0.093	−0.15	红（酸性）绿（碱性）	无色	
	(8) 异玫瑰引杜林Ⅱ	N, N, $\overset{+}{=N}(C_2H_5)_2 \cdot Cl^-$, CH_3	0.202	−0.10	−0.16	−0.22	−0.28	−0.34	蓝	无色	0.1%水溶液
	(9) 异玫瑰引杜林Ⅰ	N, N, $\overset{+}{=N}(C_2H_5)_2 \cdot Cl^-$, CH_3	0.195	−0.10	−0.16	−0.22	−0.28	−0.34	蓝	无色	0.1%水溶液

续表

类别	名称	结构式	pH=0～9时，E_{ind}/V						颜色变化		配制
			0	5	6	7	8	9	氧化形	还原形	
对二氮苯类	(10) 异玫瑰引杜林 I	$N(C_2H_5)_2 \cdot Cl^-$	0.190	−0.11	−0.17	−0.23	−0.29	−0.35	蓝	无色	0.1%水溶液
	(11) 中性蓝	$N(CH_3)_2 \cdot Cl^-$	0.170	−0.13	−0.19	−0.25	−0.31	−0.37	蓝	无色	0.1%水溶液
	(12) 黄玫瑰引杜林 2G	SO_3Na	—	−0.161	−0.221	−0.281	−0.34	−0.395	深红	浅黄	0.1%水溶液
	(13) 伍斯特蓝 (*N*-四甲基对苯二胺)	$(CH_3)_2N-C_6H_4-N(CH_3)_2$	0.42 (pH 3.6)	0.365 (pH 4.63)	—	—	—	—	蓝	无色	
	(14) 丁二肟亚铁络合物	$H_3C-C(=N-OH)-C(=N-OH)-CH_3$ $+Fe^{2+}$	0.25 (pH ≥9)	—	—	—	—	—	无色	红	0.1%乙醇溶液
	(15) 4,7-二羟基-1,10-二氮菲亚铁络合物	HO, OH, N, N $+Fe^{2+}$	−0.06 (pH=10～13)	—	—	—	—	—	无色	红	(0.1～3.2) mol·L^{-1} NaOH 用于铁氰化钾滴定亚硫酸氢钠

① 此处可被$(CH_3)_2$—取代。

三、氧化还原法中的特殊指示剂

氧化还原分析法中使用的特殊指示剂列于表 11-5 和表 11-6 中。

表 11-5　氧化还原法中的特殊指示剂

方法类别	名　称	结　构　式	颜色变化		配　制
			氧化形	还原形	
次氯酸盐法	酸性枣红17	HO SO_3Na；—N=N—；SO_3Na	无色或浅黄色	红色	配制成0.1%水溶液
	喹啉黄	O, C, N, C, C, O；O, C, N, C, C, O, CH_3	无色	黄色	配制成0.1%水溶液
	酒石黄	HO—C—N—⟨⟩—SO_3Na；NaO_3S—⟨⟩—N=N—C, N, C, COONa	无色	黄色	配制成0.1%水溶液
碘量法	I_2或I_3^-有机溶剂				近终点加5ml有机溶剂（四氯化碳或氯仿）用力摇动，观察有机层中碘颜色变化，判断终点
	淀粉				50ml标准NaCl溶液，加5g可溶性淀粉，成悬浮液，倒入正在沸腾的500ml标准NaCl溶液中，冷却备用，不能用于Cl^-有干扰测定，I_2与淀粉生成蓝色物质，观察颜色变化，判断终点
	孔雀绿	$\{CH_3N$—⟨⟩—C(⟨⟩)=⟨⟩=$\overset{+}{N}(CH_3)_2\}Cl^-$	棕色	蓝色	0.05%水溶液，不能用于酸性溶液，只能用于中性溶液
	甲基绿	$+N(CH_3)_3Cl$；$\{CH_3N$—⟨⟩—C=⟨⟩=$\overset{+}{N}(CH_3)_2\}Cl^-$	绿色	蓝色	0.05%水溶液，只能用于中性或微碱性中，不能用于酸性溶液

续表

方法类别	名　称	结　构　式	颜色变化		配　制
			氧化形	还原形	
碘量法	亚甲蓝	N; $\{CH_3N$—; S; $\overset{+}{N}(CH_3)_2\}Cl^-$	棕绿色	蓝色	配制成0.1%水溶液
碘酸盐法	蓝光酸性红	HO SO_3Na; NaO_3S—; —N═N—; SO_3Na	无色	红色	配制成0.1%水溶液
	亮丽春红5R；艳猩红5R	OH; NaO_3S—; —N═N—; NaO_3S—; SO_3Na	无色	红色	配制成0.1%水溶液
	萘酚蓝黑BCS	NH_2 OH; O_2N—; —N═N—; —N═N—; —SO_3Na; NaO_3S; SO_3Na	无色	蓝色	配制成0.1%水溶液
	酸性黑	NH_2 OH; O_2N—; —N═N—; —N═N—; NaO_3S; SO_3Na	无色或浅红色	蓝色	配制成0.1%水溶液
钛盐($TiCl_3$)和亚锡盐滴定法	试卤灵	N; HO; O; O	橙红色	无色	3.198mg指示剂溶于100ml96%的乙醇中，加热温度不超过40℃，溶液要保持100ml
	乙酰氧基试卤灵	N; CH_3—C—O; O; O; O	橙红色	无色	3.228mg指示剂溶于100ml96%乙醇
	乙氧基试卤灵	N; C_2H_5—O; O; O	橙红色	无色	3.618mg指示剂溶于100ml96%乙醇

续表

方法类别	名称	结构式	颜色变化		配制
			氧化形	还原形	
钛盐($TiCl_3$)和亚锡盐滴定法	棓花青甲酯类及其取代衍生物	(结构式：含 $COOCH_3$、R①、OH、O、N、HN—$(CH_3)_2$ 的吩噁嗪结构)	红色	无色	0.05 mol·L^{-1}的96%乙醇溶液，除Ⅰ～Ⅵ之外，Ⅶ～Ⅸ终点颜色变化：氧化形红色，还原形黄色或浅黄色，E_{ind}值在(0.180～0.200) V之间

① R可以是下列基团：

Ⅰ R=H

Ⅱ R=—NH—C_6H_5

Ⅲ R=—NH—C_6H_4—CH_3

Ⅳ R=—NH—C_6H_4—OCH_3

Ⅴ R=—NH—C_6H_4—OH

Ⅵ R=—NH—C_6H_4—COOH

Ⅶ R=—NH—C_6H_4—NO_2

Ⅷ R=—NH—C_6H_4—NH_2

Ⅸ R=—NH—C_6H_4—$N(CH_3)_2$

表 11-6 溴量法和溴酸盐法的特殊指示剂

编号	名称	结构式	颜色变化		配制①
			未溴化	已溴化	
1	酸性枣红 17	见表 11-5 中次氯酸盐法	橙红色	浅黄	0.1%水溶液
2	喹啉黄	见表 11-5 中次氯酸盐法	黄色	无色	0.5%水溶液
3	亮丽春红 5R	见表 11-5 中碘酸盐法	红色	无色	0.2%水溶液
4	萘酚蓝黑 BCS	见表 11-5 中碘酸盐法	蓝色	浅红色	0.1%水溶液
5	酸性黑	见表 11-5 中碘酸盐法	蓝色	浅红色	0.1%水溶液
6	4-乙氧基菊橙盐酸盐	见表 11-3. 39	红色	黄色	0.1%水溶液
7	甲基橙	$(CH_3)_2N—C_6H_4—N=N—C_6H_4—SO_3Na$	橙色	无色	0.1%水溶液
8	甲基红	$(CH_3)_2—N—C_6H_4—N=N—C_6H_4—COOH$	红色	无色	0.1%水溶液
9	α-萘黄酮	(结构式：萘并吡喃酮，2位连苯基，C=O)	浅绿色	棕色	0.5%乙醇溶液

① 本表中“%”表示的溶度是质量分数。

第三节 元素及离子的氧化还原测定[3~8]

表 11-7 仅列出常用的一般方法。按测定元素或离子的英文名称顺序排列。

表 11-7 元素及离子的氧化还原测定法[3~8]

编号	被测元素或离子	主要步骤	反应式	注意点
1	Al^{3+}	乙酸缓冲溶液，8-羟基喹啉铝沉淀，沉淀溶于 4mol·L^{-1} HCl，加过量 KBr，$KBrO_3$ 标准溶液，放置，加 KI，用 $Na_2S_2O_3$ 滴定	$Al(C_9H_6NO)_3 + 6Br_2 \rightarrow Al^{3+} + 3C_9H_4Br_2NOH + 3H^+ + 6Br^-$	As，Be，Ge，Pb，碱金属，碱土金属和非金属不干扰
2	AsO_2^-	（1）中性试液，以 Na_2CO_3 溶液调至 pH=7～8，加少许 KI，淀粉液为指示剂，用碘液滴定	$AsO_2^- + I_2 + 2H_2O \rightarrow AsO_4^{3-} + 2I^- + 4H^+$	砷处理成 AsO_2^-，还原剂，Sb^{3-}，H_2S 等干扰，能测定 0.05%以上砷
		（2）含 1mol·L^{-1} HCl 和 1 滴 0.002mol·L^{-1} KIO_3 的试液，用 $KMnO_4$ 滴定	$5AsO_2^- + 2MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow 5AsO_4^{3-} + 2Mn^{2+} + 4H^+$	
		（3）含（0.2～2）mg AsO_2^- 试液，加 10ml0.4% KIO_4，醋酸缓冲液（pH=2.5～3），水浴上加热，冷却，加 10ml 10%$(NH_4)_2MoO_4$，5ml 10%KI，放置（暗处），用 0.001mol·L^{-1} $Na_2S_2O_3$ 滴定	$AsO_2^- + IO_4^- \rightarrow AsO_3^- + IO_3^-$； $IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$	溶液的酸度必须控制在 pH=2.5～3，计算： 1ml 0.01mol·L^{-1} $Na_2S_2O_3$=0.2165mg $NaAsO_2$
3	Au^{3+}	含（1～30）mg 金的试样，经王水及逆王水处理，用含活性炭的纸浆过滤，灰化后，加 4 滴 25% NaCl 和 2ml 王水，加热溶解，加 5ml 7% HAc 0.2g NH_4F，2ml 2% EDTA，0.5g KI，以淀粉为指示剂，$Na_2S_2O_3$ 滴定	$Au + 4HCl + HNO_3 \rightarrow HAuCl_4 + NO + 2H_2O$； $AuCl_4^- + 3I^- \rightarrow AuI + I_2 + 4Cl^-$	经王水处理，活性炭吸附，大量干扰元素 As、Se、Te、Cu、Fe、Mn、V、Cr 等元素已被分离
4	Bi^{3+}	用 Na_2SO_3 及 2-甲基喹啉碘化钾试剂处理含 30mg 铋的 H_2SO_4 试液，生成的沉淀过滤，并溶于热的 1mol·L^{-1} NaOH，加 HCl 使溶液呈强酸性，加 KCN，以淀粉溶液为指示剂，KIO_3 标准液滴定	$(CH_3C_9H_6N)HBiI_4 + 4OH^- \rightarrow Bi(OH)_3 + 4I^- + CH_3C_9H_6N + H_2O$ $2I^- + IO_3^- + 3HCN + 3H^+ \rightarrow 3ICN + 3H_2O$ $I^- + ICN + H^+ \xrightarrow{\text{(指示剂反应)}} I_2 + HCN$	能测定 0.3～30ml 的 Bi，并与 Al、As、Be、Cd、Cu、Fe、Ni、PO_4^{3-}、Pb、Sb、Sn、Ti、Zn 分离。Ag 和 Hg 有干扰，高浓度的 Cl^- 使结果偏低
5	Br_2	在碘量瓶中加过量 KI 至样品溶液，并调至（0.1～0.2）mol·L^{-1} H^+，以淀粉为指示剂，$Na_2S_2O_3$ 滴定	$Br_2 + 2I^- \rightarrow 2Br^- + I_2$	Cl_2、I_2 与 Br_2 一起被测定，氮的氧化物和其他氧化剂干扰
6	Br^-	（1）试液加稀 H_2SO_4，KCN，过量的 KIO_3 标准液，加热至约 45℃，保持 2h，冷却，加 HCl 和淀粉溶液，用 $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ 和 KIO_3 标准液滴定	$2Br^- + IO_3^- + 3HCN + 3H^+ \rightarrow 2BrCN + ICN + 3H_2O$	含（1～2）g KCl 不干扰
		（2）含 0.2g 溴化物样品溶于水，加浓 H_2SO_4 酸化，加热至沸，缓慢用 $KMnO_4$ 滴定	$2MnO_4^- + 10Br^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5Br_2 + 8H_2O$	铵盐和碘化物及其他还原剂干扰
		（3）含（1～25）mg 溴化物试液，加 1g 硼砂，1g $KHCO_3$ 及足量氯水，蒸发至约 10ml，加 5%苯酚水溶液，放置，加 1g KI，用 H_2SO_4 酸化，以淀粉为指示剂，$Na_2S_2O_3$ 滴定	$Br^- + 3OCl^- \rightarrow BrO_3^- + 3Cl^-$； $BrO_3^- + 6I^- + 6H^+ \rightarrow Br^- + 3I_2 + 3H_2O$	能氧化至较高氧化态而与 I^- 作用的物质均干扰，如 Cr^{3+}、As^{3+}、Sb^{3+}、V^{4+} 等
7	BrO_3^-	在试液中加 KI，用 HCl 或 H_2SO_4 调至 1mol·L^{-1} H^+，加数滴 3% $(NH_4)_2MoO_4$，用 $Na_2S_2O_3$ 滴定	$BrO_3^- + 6I^- + 6H^+ \rightarrow Br^- + 3I_2 + 3H_2O$	IO_3^- 和其他的氧化剂干扰
8	$NaBH_4$	约 20mg 硼氢化钠样品，溶于 20ml 0.5mol·L^{-1} NaOH 中，立即加 35ml 0.03mol·L^{-1} KIO_3，激烈搅拌，加 2g KI，2mol·L^{-1} H_2SO_4 置暗处数分钟后，用 $Na_2S_2O_3$ 滴定	$3BH_4^- + 4IO_3^- \rightarrow 3H_2BO_3^- + 4I^- + 3H_2O$ $IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$	$NaBH_4$ 易吸水潮解，迅速称一较大的样品，溶于 NaOH 溶液中备用。以此法还可测定氢化铝锂
9	CO	气体试样通过 I_2O_5，用 5mol·L^{-1} NaOH 吸收，氧化碘至 IO_3^-，按“32”滴定	$5CO + I_2O_5 \xrightarrow{\text{(在 125℃)}} 5CO_2 + I_2$	能测定（1～2）ml CO，相对精密度在±0.002。此法还能测定有机物中的氧

续表

编号	被测元素或离子	主要步骤	反应式	注意点
10	$C_2O_4^{2-}$	含约0.3g草酸盐样品溶于稀H_2SO_4，用$KMnO_4$标准溶液滴至粉红色出现，摇动后消失，将溶液热至(55～60)℃滴至粉红色半分钟不退色	$5C_2O_4^{2-}+2MnO_4^-+16H^+\rightarrow 10CO_2+2Mn^{2+}+8H_2O$	所用溶液应事先煮沸，并冷至室温，滴定开始时应慢一些。此法可间接测定Ca、Sr、Mg、Ni、Co、Cd、Zn、Cu、Pb、Hg、Ag、Bi、Ce和稀土元素
11	Ca^{2+}	沉淀成草酸钙，并将沉淀溶解在$1mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$中，在(25～30)℃用$KMnO_4$滴定	$CaC_2O_4+2H^+\rightarrow Ca^{2+}+H_2C_2O_4$ $5H_2C_2O_4+2MnO_4^-+6H^+\rightarrow 10CO_2+2Mn^{2+}+8H_2O$	Ba、Sr等不溶性草酸盐干扰
12	Cd^{2+}	邻氨基苯甲酸镉沉淀溶于$4mol\cdot L^{-1}HCl$，用$KBrO_3$-KBr滴定至靛蓝变黄色，加KI，用$Na_2S_2O_3$回滴	$Cd(NH_2C_6H_4COO)_2+2H^+\rightarrow Cd^{2+}+2NH_2C_6H_4COOH$ $NH_2C_6H_4COOH+2Br_2\rightarrow NH_2C_6H_2Br_2COOH+2H^++2Br^-$	Co、Cu、Mn、Ni、Pb和Zn有干扰
13	Ce^{4+}	(1)在含约0.3g Ce^{4+}的200ml溶液中，加10ml浓H_2SO_4(或浓HNO_3)，2g $(NH_4)_2S_2O_8$，少许$AgNO_3$，煮沸，冷却，加过量的$FeSO_4$标准溶液，用$KMnO_4$滴定	$Ce^{4+}+Fe^{2+}\rightarrow Ce^{3+}+Fe^{3+}$	
		(2)在含0.2g Ce的样品中，加1ml HNO_3，5ml $HClO_4$，10ml H_3PO_4，加热至冒烟，冷却，加H_2SO_4煮沸，冷却，以苯基邻氨基苯甲酸为指示剂，用亚铁标准液滴至紫红色消失	$Ce^{4+}+Fe^{2+}\rightarrow Ce^{3+}+Fe^{3+}$	适用于锰矿中铈的测定
14	Cl_2	样品放入碘量瓶中，加过量的KI溶液，在中性或微酸性中用$Na_2S_2O_3$滴定	$Cl_2+2I^-\rightarrow 2Cl^-+I_2$	Br_2、I_2能与Cl_2一起被测定，氮的氧化物和其他氧化性试剂干扰
15	ClO^-	用HAc酸化试液，加过量KI，用$Na_2S_2O_3$滴定 次氯酸和氯的同时测定：加过量HCl标准溶液并滴定，再用$Na_2S_2O_3$滴定	$ClO^-+2I^-+2H^+\rightarrow Cl^-+I_2+H_2O$	HOCl在弱酸性溶液中不起反应，但是Cl_2、Br_2和其他氧化剂能释放I_2，干扰测定
16	ClO_2^-	试样放入碘量瓶中，加过量KI，用HCl酸化，$Na_2S_2O_3$滴定	$ClO_2^-+4I^-+4H^+\rightarrow Cl^-+2I_2+2H_2O$	Br_2、Cl_2、HOCl和其他氧化剂同时被测定
17	ClO_3^-	(1)试液加浓HCl，煮沸，Cl_2吸收在KI溶液中，$Na_2S_2O_3$滴定。或加HCl和过量KI到试液中，瓶中充CO_2以造成加压，在100℃加热1h，冷却，$Na_2S_2O_3$滴定	$ClO_3^-+6I^-+6H^+\rightarrow Cl^-+3I_2+3H_2O$	Cl_2、HOCl、$HClO_2$、铬酸盐、过氧化物等同时被测定
		(2)试液加HCl，过量Na_3AsO_3标准溶液，煮沸，冷却，用$KBrO_3$标准液滴定(参考方法"67-(2)")	$ClO_3^-+3AsO_2^-+3H_2O\rightarrow Cl^-+3AsO_4^{3-}+6H^+$	Cl_2、HOCl、$HClO_2$、铬酸盐、过氧化物等同时被测定
18	CN^-	于碘量瓶中，加约含30mg氰氢酸试液，用磷酸酸化，以饱和溴水处理至黄色不变，加2ml 5%苯酚溶液，振荡至溴颜色全部消去，加0.5g KI，放置，以淀粉溶液作指示剂，$Na_2S_2O_3$滴定	$HCN+Br_2\rightarrow BrCN+H^++Br^-$ $BrCN+2I^-\rightarrow Br^-+CN^-+I_2$	Cl^-、Br^-、S^{2-}、SO_4^{2-}在本方法中不干扰
19	Co^{2+}	钴的邻氨基苯甲酸盐沉淀，其处理方法同"12"	参考方法"12"	参考方法"12"
20	Co^{3+}	在含(1.5～250)mg钴的H_2SO_4溶液中，加$NaHCO_3$中和并过量5g，加H_2O_2，微热，冷却，稀至100ml，加过量KI，逐滴加(1+1)HCl中和，过量10ml，用$Na_2S_2O_3$滴定	$2Co^{3+}+2I^-\rightarrow 2Co^{2+}+I_2$	Cr、Fe、Mn、Cu、Sb、Mo、V和W干扰测定

续表

编号	被测元素或离子	主要步骤	反应式	注意点
21	Cr^{3+}	在含 1mol·L^{-1} H_2SO_4 和 0.15mol·L^{-1} HNO_3 的试液中，加 $AgNO_3$（每 mg 铬加 1mg $AgNO_3$）加过量的 0.5mol·L^{-1} $(NH_4)_2S_2O_8$，煮沸，如果溶液中出现 MnO_4^- 的颜色加 5ml 3mol·L^{-1} HCl 再煮沸，按方法"22"进行测定	$2Cr^{3+}+3S_2O_8^{2-}+3H_2O \rightarrow Cr_2O_7^{2-}+6SO_4^{2-}+14H^+$	Co、Ag、Mn、Mo、Ni、U、V 存在不干扰，大量 W 存在使终点不明显
22	CrO_4^{2-} 或 $Cr_2O_7^{2-}$	酸性试液中加过量 $FeSO_4$ 标准液，用回滴法：a. 如果无 Cl^- 用 $KMnO_4$ 法；b. 如果有 Cl^- 用 $K_2Cr_2O_7$ 法	$Cr_2O_7^{2-}+6Fe^{2+}+14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+}+6Fe^{3+}+7H_2O$	溶液中加 H_3PO_4 可掩蔽 Fe^{3+} 的颜色，保护钨酸盐
23	Cu^{2+}	（1）煮沸含 0.5mol·L^{-1} HNO_3 或 1mol·L^{-1} $HClO_4$ 的试液，加尿素，用氨水调节至中性，加氟氢化铵缓冲液，过量 KI，用 $Na_2S_2O_3$ 滴定至溶液呈微黄色，加 KSCN 及淀粉溶液，继续滴至蓝色退去	$2Cu^{2+}+2I^-+2SCN^- \rightarrow Cu_2(SCN)_2+I_2$	此法适用于氧化物和硫化物矿中铜的测定，锑干扰测定，砷和铁不干扰。能测定 0.2%以上的铜矿，如果是铜合金，可用 HCl + H_2O_2 溶解试样，用氨水调至中性。接下去按本方法进行
		（2）使铜沉淀为 $Cu_2(SCN)_2$，并洗涤，在碘量瓶中加 20ml 水，30ml 浓 HCl 和 5ml 氯仿，用 KIO_3 标准液滴至有机层中碘消失为止	$2Cu_2(SCN)_2+7IO_3^-+14H^++14Cl^- \rightarrow 4Cu^{2+}+4SO_4^{2-}+7ICl_2^-+4HCN+5H_2O$ $ICl_2^-+I^- \rightarrow I_2+2Cl^-$ （指示剂反应）	含酒石酸的酸性溶液中沉淀 $Cu_2(SCN)_2$ 能与 As、Bi、Co、Fe、Ni、Sb、Sn 等元素分离
24	Eu^{3+}	含铕（0.02mg 以上）的 HCl 试液通过 Joones 还原器，流出的还原液收集在事先充满 CO_2 气的烧瓶中，加 2ml 10% NH_4SCN，用三氯化铁标准液滴定	$2Eu^{3+}+Zn \rightarrow 2Eu^{2+}+Zn^{2+}$； $Eu^{2+}+Fe^{3+} \rightarrow Eu^{3+}+Fe^{2+}$	装锌-汞齐的玻璃管直径为 2.3cm，高 20cm，能满意测定 0.02mg 以上的铕
25	Fe^{2+}	（1）含有（0.5～1）mol·L^{-1} H_2SO_4 试液中，加入 H_3PO_4 或 HF 能抑制 $MnSO_4$ 氧化 Cl^-，用 $KMnO_4$ 滴定	$5Fe^{2+}+MnO_4^-+8H^+ \rightarrow 5Fe^{3+}+Mn^{2+}+4H_2O$	大部分其他还原剂也能测定，如果用较低电位的指示剂，能排除某些元素的干扰，如钒
		（2）含约 1mol·L^{-1} HCl 或 H_2SO_4 的试液用 $Ce(SO_4)_2$ 标准液滴定	$Fe^{2+}+Ce^{4+} \rightarrow Fe^{3+}+Ce^{3+}$	中等量的酒精，有机酸（乙酸、酒石酸、草酸、柠檬酸等）及少量氟化物不干扰
		（3）在含约 1mol·L^{-1} HCl 或 H_2SO_4 的试液中加 H_3PO_4，用 $K_2Cr_2O_7$ 滴定	$Cr_2O_7^{2-}+6Fe^{2+}+14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+}+6Fe^{3+}+7H_2O$	还原剂干扰，但用二苯胺作指示剂，钒（IV）不干扰
		（4）试液（含约 0.5mg Fe，HCl 酸化），加 0.2g 铝箔，加热，加 Na_2CO_3，水稀释至 80ml，加 20ml 硫磷混合剂酸，以二苯胺磺酸钠为指示剂，用 $K_2Cr_2O_7$ 滴定	$3Fe^{3+}+Al\ (H^+) \rightarrow 3Fe^{2+}+Al^{3+}(H^+)$ $6Fe^{2+}+Cr_2O_7^{2-}+14H^+ \rightarrow 6Fe^{3+}+2Cr^{3+}+7H_2O$	此法消除了汞盐还原后的污染，又保持原方法的优点，Cu、As、Sb、Ti、V、W 等有干扰
26	Fe^{3+}	（1）含 1mol·L^{-1} HCl 或 2mol·L^{-1} H_2SO_4 的试液，每 100ml 溶液加 1g NH_4SCN，用 $TiCl_3$ 或 $FeSO_4$ 标准溶液滴定至红色消失	$Fe^{3+}+Ti^{3+} \rightarrow Fe^{2+}+Ti^{4+}$	要进行空白校正。Cu、Mo、Pt、Ce、V、W、NO_3^- 和有机物干扰
		（2）含 6mol·L^{-1} HCl 试液，煮沸，逐滴加入 $SnCl_2$ 溶液，至颜色变为浅黄色；多加 2 滴，冷却，加 10ml 0.25mol·L^{-1} $HgCl_2$，加水稀释，用 $K_2Cr_2O_7$ 滴定	$2Fe^{3+}+Sn^{2+}+6Cl^- \rightarrow 2Fe^{2+}+SnCl_6^{2-}$ Sn^{2+}（过量）$+2HgCl_2+4Cl^- \rightarrow SnCl_6^{2-}+Hg_2Cl_2$	需要空白校正。As、Au、Cu、Mo、Pt、Sb、V 和 W 也要还原，有干扰
		（3）将含 6mol·L^{-1} HCl 试液煮沸，逐滴加入 $SnCl_2$ 溶液至颜色变为浅黄色加入 15 滴 $NaWO_4$ 溶液，逐滴加 1.5% $TiCl_3$ 至钨蓝出现（浅蓝色），加水稀至 100ml，蓝色刚退去，加硫磷混合酸，以二苯胺磺酸钠为指示剂，用 $K_2Cr_2O_7$ 滴定		水稀至 100ml，如果蓝色不褪去，用 $K_2Cr_2O_7$ 滴定刚无色（不计数），再按步骤进行

续表

编号	被测元素或离子	主要步骤	反应式	注意点
26	Fe^{3+}	(4) a. 使含 H_2SO_4 的试液通过装有金属汞齐的还原器然后按方法 32,33 或 34 滴定 b. 加热试液,用一块小金属箔使全部溶解,冷到室温(冷却时烧瓶必须密封不能放入空气)按方法 25-(1),(2)或(3)滴定	$2Fe^{3+}+Zn$(或 Cd)$\rightarrow 2Fe^{2+}+Zn^{2+}$(或 Cd^{2+})	用于还原的金属和汞中的 Fe 要进行校正,此法比方法 26-(2)准确。Ag、As、Au、Cr、Cu、Hg、Mo、NO_3^- 及氮的氧化物、Nb、Pt、Se、Ti、U、V、W 等也被还原,部分或全部被滴定,有干扰
27	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	(1) 在每升低于 2g 亚铁氰酸盐的溶液中,调到含 0.5mol·L^{-1} H_2SO_4 用 $KMnO_4$ 滴定	$5[Fe(CN)_6]^{4-}+MnO_4^-+8H^+\rightarrow 5[Fe(CN)_6]^{3-}+Mn^{2+}+4H_2O$	硫氰酸盐和有机还原剂要干扰
		(2) 在每升低于 10g 亚铁氰酸盐的溶液中,调到含 0.5mol·L^{-1} H_2SO_4,以 1,10-二氮杂菲-铁络合物为指示剂,用 $Ce(SO_4)_2$ 滴定	$[Fe(CN)_6]^{4-}+Ce^{4+}\rightarrow[Fe(CN)_6]^{3-}+Ce^{3+}$	干扰物质同方法 39
28	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	碘量瓶中加入 50ml 试液,加入 2g KI 及 HCl,放置,加 10ml 1mol·L^{-1} $ZnSO_4$,用 $Na_2S_2O_3$ 滴定	$2[Fe(CN)_6]^{3-}+2I^-\rightarrow 2[Fe(CN)_6]^{4-}+I_2$ $[Fe(CN)_6]^{4-}+2K^++Zn^{2+}\rightarrow K_2Zn[Fe(CN)_6]$	因生成沉淀,加速 I^- 与 $Fe(CN)_6^{3-}$ 反应,能与 I^- 起反应的物质要干扰测定
29	Hg	含 0.15mol·L^{-1} HNO_3 或 0.5 mol·L^{-1} H_2SO_4 少于 0.5g 汞的试液,滴加 0.2mol·L^{-1} KIO_4 沉淀 Hg,并洗涤,过滤,在沉淀中加约 2gKI,10ml 水,10ml 2mol·L^{-1} HCl,摇匀,放置数分钟,用 $Na_2S_2O_3$ 滴定	$Hg_5(IO_6)_2+34I^-+24H^+\rightarrow 5HgI_4^{2-}+8I_2+12H_2O$	在沉淀时,铁和卤化物不能存在,中等量的 Al、Ca、Cd、Cu、Mg、Ni 和 Zn 不干扰
30	I_2	(1) 试液用 $Na_2S_2O_3$ 滴定至浅黄色,再加 KI 淀粉溶液继续滴到不呈蓝色 在稀试液中加少量碘,用碘量瓶加有机溶剂滴至有机溶剂层中碘的颜色消失	$I_2+2S_2O_3^{2-}\rightarrow 2I^-+S_4O_6^{2-}$	直接光照,酸度大,催化剂像铜盐存在促使空气氧化 I^-,使结果偏高
		(2) 用 $NaAsO_2$ 标准溶液滴定试液,以淀粉-碘化钾溶液作指示剂(pH=5~9)	$I_2+AsO_2^-+2H_2O\rightarrow 2I^-+AsO_4^{3-}+4H^+$	不能用碳酸盐作缓冲液,因为 CO_2 气逸出使碘损失
		(3) 在细颈烧瓶中,每 ml 中性试液加 1ml 2.5mol·L^{-1} HCl,4 滴 0.5 mol·L^{-1} KCN 加淀粉溶液,用 KIO_3 标准液滴定	$2I_2+IO_3^-+5HCN+H^+\rightarrow 5ICN+3H_2O$	
31	I^-	(1) 在碘量瓶中加 25ml 约 0.1mol·L^{-1} I^- 试液,加 1g 尿素,8ml 0.5mol·L^{-1} $NaNO_2$ 和 5ml H_2SO_4 盖好塞,摇匀、放置,加 2g KI,$Na_2S_2O_3$ 滴定	$2I^-+2NO_2^-+4H^+\rightarrow I_2+2NO+2H_2O$ $2NO_2^-$(过量)$+CO(NH_2)_2+2H^+\rightarrow 2N_2+CO_2+3H_2O$ $6NO+2CO(NH_2)_2\rightarrow 5N_2+2CO_2+4H_2O$	Cl^- 和中等量的 Br^- 不干扰
		(2) 约含 0.1mol·L^{-1} KI 的样品,放入充满 CO_2 气的碘量瓶中,加 20ml 水,1ml 浓 HCl,逐渐加入 $KHCO_3$,并稍过量,加 HCl 酸化,使终点酸度达(3~5)mol·L^{-1},加 5ml 四氯化碳,用 $KMnO_4$ 滴定	$5I^-+2MnO_4^-+5HCl+11H^+\rightarrow 2Mn^{2+}+5ICl+8H_2O$	溴化物有干扰
32	IO_3^-	把样品加入盛有 2mol·L^{-1} HCl 的烧瓶中,加过量的 KI,用 $Na_2S_2O_3$ 滴定	$IO_3^-+5I^-+6H^+\rightarrow 3I_2+3H_2O$	能与 I^- 起反应的其他氧化剂及能与碘起反应的物质,如 NO_2^-、有机物等干扰
33	IO_4^-	同方法 32	$IO_4^-+7I^-+8H^+\rightarrow 4I_2+4H_2O$	被测定的是 IO_3^- 与 IO_4^- 之和

续表

编号	被测元素或离子	主要步骤	反应式	注意点
34		在试液(pH8.5)中加饱和 $NaHCO_3$，过量KI，用 $NaAsO_2$ 标准液滴定，参考方法30-(2)	$IO_4^- + 2I^- + 2H^+ \rightarrow IO_3^- + I_2 + H_2O$ $I_2 + AsO_2^- + 2H_2O \rightarrow 2I^- + AsO_4^{3-} + 4H^+$	IO_3^- 不干扰
35	K^+	(1) 在0℃，乙醇-乙酸乙酯溶液中，加试液(如含 KNO_3)，过量 HIO_4 溶液，搅拌，生成 KIO_4 沉淀，过滤，沉淀溶于硼酸盐缓冲溶液(pH≈7.5)，加过量KI，用 $NaAsO_2$ 标准液滴定	$K^+ + IO_4^- \rightarrow KIO_4$ $KIO_4 + 2I^- \rightarrow IO_3^- + I_2 + K^+ + H_2O$	Cs，Rb和K同时被测定，Cl^-、Cr、Fe、Mn和铵盐有干扰，190mg的Na和中等量的Pb、Ca、Co、Li、Mg、Ni和Zn不干扰。小量钾能在硼酸盐中沉淀，与 PO_4^{3-}，SO_4^{2-}，ClO_4^- 分离
		(2) K^+ 生成 $K_3Co(NO_2)_6$ 沉淀，过滤后按测定 NO_2^- 的方法进行		只能用于常量测定
36	Mg^{2+}	在氨性溶液中以8-羟基喹啉沉淀Mg，过滤，沉淀溶于 $3mol \cdot L^{-1}$ HCl，以下按方法1进行	$Mg(C_9H_6NO)_2 + 4Br_2 \rightarrow Mg^{2+} + 2C_9H_4Br_2NOH + 4Br^-$	只有As、Ge、Se、Si、Te、PO_4^{3-}，碱金属及相应的阴离子不干扰
37	Mn^{2+}	(1) 含 $4mol \cdot L^{-1}$ HNO_3 试液，按50mg Mn加1.3g $NaBiO_3$，搅拌，用等体积的水稀释，以熔结玻璃滤器过滤，滤液用亚铁标准溶液滴定或按方法40进行	$2Mn^{2+} + 5NaBiO_3 + 14H^+ \rightarrow 2MnO_4^- + 5Bi^{3+} + 5Na^+ + 7H_2O$ $MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$	Ce，V存在时，一起被氧化后测定。Co、Cr、Cl^-、F^-、NO_2^- 干扰。此法能用于测定500mg以上的锰
		(2) 含有 $1mol \cdot L^{-1}$ H_2SO_4 和 $0.5 mol \cdot L^{-1}$ H_3PO_4 的100ml试液，加少许 $AgNO_3$ 和10ml $1mol \cdot L^{-1}$ $(NH_4)_2S_2O_3$ 煮沸，冷却，加75ml水用 $NaAsO_2$ 标准溶液滴定	$2Mn^{2+} + 5S_2O_3^{2-} + 8H_2O \rightarrow 2MnO_4^- + 10SO_4^{2-} + 16H^+$	用于普通铁和钢中锰的测定。Sb和中等量Ce、Co、Cr不干扰
		(3) 以邻氨基苯甲酸锰沉淀，按方法12进行		此法精确，能达到与Ba、Mg、Sr分离
		(4) 含 $0.2mol \cdot L^{-1}$ HNO_3 和 $2 mol \cdot L^{-1}$ H_3PO_4 或 $1.5mol \cdot L^{-1}$ H_2SO_4 的试液中加300ml KIO_4 煮沸，(2～3)g $Hg(NO_3)_2$ 溶于少量水中，逐滴加入，缓慢沉淀，过滤，加过量 $FeSO_4$ 标准溶液，用 $KMnO_4$ 标准溶液回滴定	$2Mn^{2+} + 5IO_4^- + 3H_2O \rightarrow 2MnO_4^- + 5IO_3^- + 6H^+$ $2IO_4^-$(过量)$+ Hg^{2+} \rightarrow Hg(IO_4)_2$	测定铝土矿、青铜、铁矿或钢中小于或等于10mg锰，是一个精确方法，小于0.1%铬不干扰
		(5) 蒸发试液或加 Na_2CO_3 除去大部分酸，加入过量的氧化锌调节酸度，除去多余ZnO，煮沸，用 $KMnO_4$ 标准液滴定	$3Mn^{2+} + 2MnO_4^- + 7H_2O \rightarrow 5MnO_2 \cdot H_2O + 4H^+$	此法可测大量Mn，如高含量锰矿，但要细心观察终点
38	Mn-Fe	0.5g样品加浓 H_3PO_4，$HClO_4$，加热溶解，冷却，加水40ml，用 $FeSO_4$ 标准溶液滴定至浅红色，加3滴0.5%二苯胺磺酸钠指示剂，继续用 $FeSO_4$ 滴定至紫红色为锰的终点。在上述溶液中加15ml浓 H_2SO_4 加热近沸，加 $SnCl_2$，使溶液呈淡黄色，过量2滴，冷却，加饱和 $HgCl_2$ 10ml，加水稀释至100ml，用 $K_2Cr_2O_7$ 标准液滴定	$3HClO_4 + 8Mn + 21H^+ \rightarrow 3Cl^- + 8Mn^{2+} + 12H_2O$ $3HClO_4 + 8Fe + 21H^+ \rightarrow 3Cl^- + 8Fe^{2+} + 12H_2O$ 测锰： $Mn^{3+} + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + Mn^{2+}$ 测铁： $6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow 3Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$	参考有关锰、铁测定时的注意问题
39	MnO_2	(1) 通入 CO_2 气，用酸性 $FeSO_4$ 标准溶液或基准草酸钠和 $1.5mol \cdot L^{-1}$ H_2SO_4 处理样品，用 $KMnO_4$ 标准液回滴	$MnO_2 + 2Fe^{2+} + 4H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 2Fe^{3+} + 2H_2O$ $MnO_2 + C_2O_4^{2-} + 4H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 2CO_2 + 2H_2O$	其他氧化剂有干扰
		(2) 在密封容器中，把样品溶于浓HCl中，通入 CO_2 气或氮气把氯气带到KI溶液中，按碘量法测定碘	$MnO_2 + 4H^+ + 2Cl^- \rightarrow Mn^{2+} + Cl_2 + 2H_2O$	CrO_4^{2-}、MnO_4^-、MoO_4^{2-}、SeO_4^{2-}、TeO_4^{2-}、过氧化物和高价氧化物(如 PbO_2 等)也放出 Cl_2 干扰测定

续表

编号	被测元素或离子	主要步骤	反应式	注意点
40	MnO_4^-	(1) 在含 1mol·L^{-1} H_2SO_4 的试液中，加入过量的 $FeSO_4$ 标准溶液，用 $KMnO_4$ 标准溶液回滴	$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$	其他氧化剂干扰
		(2) 约含 0.02mol·L^{-1} MnO_4^- 试液加 10ml 2mol·L^{-1} HCl 或 1mol·L^{-1} H_2SO_4，3g KI，用 $Na_2S_2O_3$ 滴定	$2MnO_4^- + 10I^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5I_2 + 8H_2O$ (参考方法 30)	
41	Mo	(1) 含约 1mol·L^{-1} H_2SO_4 的试液加 $KMnO_4$ 直到淡红色，通过锌汞齐还原器，把流出液收集在盛有过量的 $Fe_2(SO_4)_3$ 标准溶液，加入 H_3PO_4 用 $KMnO_4$ 滴定	$2MoO_4^{2-} + 3Zn + 16H^+ \rightarrow 2Mo^{3+} + 3Zn^{2+} + 8H_2O$ $Mo^{3+} + 3Fe^{3+} + 4H_2O \rightarrow MoO_4^{2-} + 2Fe^{2+} + 8H^+$ (然后按方法 25)	要进行空白校正。As、Cr、Fe、Nb、Sb、Ti、U、V、W、NO_3^-，有机物和多连硫酸要干扰，此法适用于测定 1% 以上的钼
		(2) 含低 480mg Mo 试液，加 10ml 浓 HCl 3ml 85% H_3PO_4，在(60～80)℃通过银还原器用 2mol·L^{-1} HCl 洗涤，用 $Ce(SO_4)_2$ 滴定	$MoO_4^{2-} + Ag + 6H^+ + Cl^- \rightarrow MoO^{3+} + AgCl + 3H_2O$ $MoO^{3+} + Ce^{4+} + 3H_2O \rightarrow MoO_4^{2-} + Ce^{3+} + 6H^+$	Cr、ReO_4^-、Ti 不被 Ag 还原，不干扰，钒有干扰
42	Na	使 Na^+ 生成醋酸铀酰锌钠沉淀，过滤，沉淀溶于酸，把铀(Ⅵ)还原到 3 价铀，按测定铀的方法进行，参考方法 77		是一个快速常规方法，乙酸铀酰锌钠沉淀必须控制在中性或乙酸中，此法特效性高
43	Nb	用锌汞齐把铌还原，还原器的流出液收集在过量的 $Fe_2(SO_4)_3$ 标准液内，加 H_3PO_4 用 $KMnO_4$ 标准液滴定	Nb(Ⅴ) + Zn → Nb(Ⅲ) + Zn^{2+} Nb(Ⅲ) + $2Fe^{3+}$ → Nb(Ⅴ) + $2Fe^{2+}$ (然后按方法 25)	需要做空白校正，钽不干扰
44	NH_3	(1) 在充满惰性气体的烧瓶中放入试液，边摇边加入过量的 $Ce(SO_4)_2$ 标准液，加过量的 KI，用 $Na_2S_2O_3$ 滴定	$2NH_3 + 6Ce^{4+} \rightarrow N_2 + 6Ce^{3+} + 6H^+$ $2Ce^{4+}$(过量) + $2I^- \rightarrow 2Ce^{3+} + I_2$ (然后按方法 30)	NH_4^+ 不干扰，肼和羟氨干扰
		(2) 约含 100mg 氨的样品试液，加硼酸缓冲液(pH=11.5～12.5)，加 KBr，$CaCl_2$ 和漂白粉溶液，放置，加 KI，HAc，放暗处数分钟后以淀粉为指示剂，用 $Na_2S_2O_3$ 滴定	$CaOCl_2 + KBr \rightarrow CaCl_2 + KBrO$ $2NH_3 + 3KBrO \rightarrow N_2 + 3H_2O + 3KBr$ $2Br^- + 2BrO^- + 4H^+ \rightarrow 2Br_2 + 2H_2O$ $Br_2 + 2I^- \rightarrow 2Br^- + I_2$	还原剂干扰
45	N_2H_4	在试液中，加过量的 $KBrO_3$ 标准液，HCl，塞上瓶塞，放置，加过量的 KI，用 $Na_2S_2O_3$ 标准液滴定	$2N_2H_4 + 3BrO_3^- \rightarrow 3N_2 + 2Br^- + 6H_2O$	测定的是肼和羟氨之和，肼可以从放出的氮气体积计算
46	NH_2OH	(1) 同方法 44	$NH_2OH + BrO_3^- \rightarrow NO_3^- + Br^- + H_2O + H^+$	相对精密度约 ±0.001，最多只能测定 20mg 羟氨
		(2) 在充有 CO_2 气的试液瓶中，加 30ml 硫酸高铁铵标准液和 100ml 3.5mol·L^{-1} H_2SO_4，煮沸，冷却，稀释至 300ml 用 $KMnO_4$ 滴定	$2NH_2OH + 4Fe^{3+} \rightarrow N_2O + 4Fe^{2+} + 4H^+ + H_2O$	
		(3) 在 50ml $Ce(SO_4)_2$ 标准溶液中，加入 3mol·L^{-1} H_2SO_4，煮沸，加入试液，再微沸，冷却，稀至 150ml，加 2 滴 0.01mol·L^{-1} 四氧化锇溶液，以 1,10-二氮菲亚铁络合物为指示剂，用 $NaAsO_2$ 标准液滴定	$2NH_2OH + 4Ce^{4+} \rightarrow N_2O + 4Ce^{3+} + 4H^+ + H_2O$	
47	HN_3	在含叠氮酸的试液中加 CS_2，丙酮及中等过量的碘标准液，搅拌至无 N_2 气逸出，水稀释至 250ml，以淀粉为指示剂用 $NaAsO_2$ 标准溶液滴定	$2HN_3 + I_2 \rightarrow 3N_2 + 2HI$	重金属的叠氮化合物是一种猛烈爆炸物，分析时必须注意安全，分析时详细查阅原始文献及样品来源

续表

编号	被测元素或离子	主要步骤	反应式	注意点
47	N_3^-	0.3g叠氮化物样品溶于50ml水，加入过量的$Ce(NO_3)_4$标准溶液，搅拌，以1,10-二氮菲亚铁络合物为指示剂，用$FeSO_4$标准液滴定，终点酸度控制在$1mol \cdot L^{-1}$的H_2SO_4	$2N_3^- + 2Ce^{4+} \rightarrow 3N_2 + 2Ce^{3+}$	
48	NO_2^-	(1) 于25ml含$0.05mol \cdot L^{-1}$ NO_2^-试液中加入50.00ml $0.02mol \cdot L^{-1}$ $KMnO_4$标准液和5ml $3mol \cdot L^{-1}$ H_2SO_4，摇匀，用草酸钠法或按碘量法测定过量的$KMnO_4$	$5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 5NO_3^- + 2Mn^{2+} + 3H_2O$	滴定速度不宜快
		(2) 把试液加到过量的$Ce(SO_4)_2$标准液的表面下，用硫磷混合酸酸化、温热到(45～50)℃，加过量的$FeSO_4$标准液，用$Ce(SO_4)_2$滴定过量的$FeSO_4$	$NO_2^- + 2Ce^{4+} + H_2O \rightarrow NO_3^- + 2Ce^{3+} + 2H^+$	此法也能用于钾的测定，参考方法35-(2)
49	NO_3^-	在钼盐存在下，硝酸盐与过量的亚铁标准溶液起反应，用1+1 H_2SO_4酸化，过量亚铁按方法25-(3)进行	$NO_3^- + 3Fe^{2+} + 4H^+ \rightarrow NO + 3Fe^{3+} + 2H_2O$	空气中氧要干扰，在酸性溶液中加$NaHCO_3$，产生CO_2，除去空气
50	NO_2^- NO_3^-	用1+1的H_2SO_4酸化试液，以此液为滴定液，滴定10ml $0.1mol \cdot L^{-1}$ $KMnO_4$标准溶液，滴至红色刚消失，此时为NO_2^-终点。在此液中加入过量$FeSO_4$标准液，加浓H_2SO_4，加热，稍冷，加H_3PO_4用$KMnO_4$标准液滴定	$5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 5NO_3^- + 2Mn^{2+} + 3H_2O$ $NO_3^- + 3Fe^{2+} + 4H^+ \rightarrow NO + 3Fe^{3+} + 2H_2O$ $5Fe^{2+}$(过量)$+ MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$	参考方法40,49
51	Ni^{2+}	以邻氨基苯甲酸镍沉淀，按方法12进行	$(O\text{-}C_6H_4NH_2COO)_2Ni$	准确性好
52	O_2	在碘量瓶中用KI,NaOH,$MnCl_2$处理试液，酸化，用$Na_2S_2O_3$滴定，参考方法30	$O_2 + 2Mn^{2+} + 4OH^- \rightarrow 2MnO_2 \cdot H_2O$ $MnO_2 \cdot H_2O + 2I^- + 4H^+ \rightarrow Mn^{2+} + I_2 + 3H_2O$	
53	O_3	(1) KI溶液与含臭氧的混合气体反应，酸化，按方法30用$Na_2S_2O_3$滴定	$O_3 + 2I^- + H_2O \rightarrow O_2 + I_2 + 2OH^-$	Br_2、Cl_2、氮的氧化物均能与KI作用，有干扰
		(2) 含2.5g KBr的100ml $5mol \cdot L^{-1}$ HCl溶液与含臭氧的混合气体反应，加入过量的$NaAsO_2$标准溶液，用Br_2或$KBrO_3$标准液回滴	$O_3 + 2Br^- + 2H^+ \rightarrow O_2 + Br_2 + H_2O$ $Br_2 + AsO_2^- + 2H_2O \rightarrow 2Br^- + AsO_4^{3-} + 4H^+$	
54	H_2O_2	(1) 含$0.3mol \cdot L^{-1}$ H_2SO_4和约$0.003mol \cdot L^{-1}$ H_2O_2试液，用$KMnO_4$标准液滴定	$5H_2O_2 + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 5O_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$	过硫酸盐不起反应，商品防腐剂中H_2O_2要干扰
		(2) 含(0.5～3)$mol \cdot L^{-1}$HAc,HCl或H_2SO_4的试液，以1,10-二氮菲为指示剂，用$Ce(SO_4)_2$滴定	$H_2O_2 + 2Ce^{4+} \rightarrow 2Ce^{3+} + O_2 + 2H^+$	在0℃滴定时，过硫酸(H_2SO_5)和过硫酸盐不干扰
		(3) 边搅拌边把样品加入含2g KI的$1mol \cdot L^{-1}$ H_2SO_4溶液中，放置，用$Na_2S_2O_3$滴定，参考方法30	$H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \rightarrow I_2 + 2H_2O$	甘油和水杨酸等保护剂不干扰
		(4) 在酸性试液中，用亚钛标准溶液滴到过钛酸黄色消失	$3H_2O_2 + 2Ti^{3+} + 2H_2O \rightarrow 6H^+ + 2TiO_2 \cdot H_2O_2$ $TiO_2 \cdot H_2O_2 + 2Ti^{3+} + 6H^+ \rightarrow 3Ti^{4+} + 4H_2O$	过硫酸盐干扰
55	H_3PO_2	(1) 用稀H_2SO_4酸化试液，加过量的碘标准溶液，在碘量瓶中放置10min，用$NaHCO_3$溶液调到碱性，用$NaAsO_2$标准溶液滴定，参考方法30-(2)	$H_3PO_2 + 2I_2 + 2H_2O \rightarrow 4I^- + H_3PO_4 + 4H^+$	被测定的是次磷酸(H_3PO_2)和亚磷酸(H_3PO_3)之和，计算时要减去亚磷酸的量

续表

编号	被测元素或离子	主要步骤	反应式	注意点
55	H_3PO_2	(2) 含约 0.1g 试液用稀 H_2SO_4 酸化，加过量的 $Ce(SO_4)_2$ 标准溶液，摇匀，在60℃温热 0.5h，冷却，以 1,10-二氮菲亚铁络合物为指示剂，用硫酸亚铁铵标准液滴定	$4Ce^{4+} + H_3PO_2 + 2H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 4Ce^{3+} + 4H^+$ $2Ce^{4+} + H_3PO_3 + H_2O \rightarrow 2Ce^{3+} + H_3PO_4 + 2H^+$	亚磷酸也被测定
		(3) 含约 0.025mol・L^{-1}次磷酸盐试液用 H_2SO_4 酸化，加过量 $KBrO_3$ 标准溶液，加热至 Br_2 出现，放置 0.5h，再煮沸，冷却，用 $NaAsO_2$ 滴定过量的 $KBrO_3$	$4BrO_3^- + 5H_2PO_2^- + 4H^+ \rightarrow 5H_2PO_4^- + 2Br_2 + 2H_2O$	被测定的是次磷酸和亚磷酸之和
56	H_3PO_3	测定次磷酸根的 3 个方法均可用于测定亚磷酸盐(PO_3^{3-})	参考方法 55	
57	Pb	(1) 使 Pb^{2+} 沉淀为 $PbSO_4$，溶于 NaAc 溶液中，用重铬酸钾沉淀为 $PbCrO_4$，过滤，沉淀溶于 NaAc・HCl 混合液，加 KI，放置数分钟，用 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液滴定	$2PbCrO_4 + 6I^- + 16H^+ \rightarrow 2Pb^{2+} + 2Cr^{3+} + 3I_2 + 8H_2O$	沉淀为 $PbSO_4$ 与其他大部分干扰元素分离，但在 $PbSO_4$ 沉淀前要除去 Ag、Ba、Bi、Sb 和 SiO_2
		(2) 使 Pb^{2+}沉淀为 $PbSO_4$ 并转化成 $PbCO_3$，沉淀溶于 HAc，加草酸钠溶液，生成草酸铅，以下按方法 11 进行	参考方法 11	适用于矿物中铅的分析，干扰同方法 57-(1)
		(3) 以氨基苯甲酸铅沉淀，按方法 12 进行		
58	Re	(1) 含铼每升小于 60mg 的稀 H_2SO_4 试液，除去空气，注入一个隔绝空气的锌汞齐还原器中，流出液通入大量的硫酸高铁液面下，然后按方法 25-(1)用 $KMnO_4$ 标准液滴定二价铁	$ReO_4^- + 4Zn + 8H^+ \rightarrow Re^- + 4Zn^{2+} + 4H_2O$ $Re^- + 8Fe^{3+} + 4H_2O \rightarrow ReO_4^- + 8Fe^{2+} + 8H^+$(然后按方法 25-(1))	因为 Re^-是强还原剂，Cr、Fe、Mn、Nb、V、W 及其他重金属不能存在
		(2) 把(0.05～0.15)g 固体样品，加到过量的 $Ce(SO_4)_2$ 标准溶液中，温热至煮沸，冷却，以 1,10-二氮菲亚铁络合物为指示剂，用硫酸亚铁铵标准液滴定	$Re_2O_3 + 8Ce^{4+} + 5H_2O \rightarrow 2ReO_4^- + 8Ce^{4+} + 10H^+$ Ce^{4+}(过量)$+ Fe^{2+} \rightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+}$	还原性物质也一起被测定，有干扰
59	S^{2-}，HS^-	(1) 把样品加到含有过量的碘标准液的稀 HCl 中，按方法 43 用 $Na_2S_2O_3$ 滴定。少量的 H_2S 收集在含 Cd^{2+}或 Zn^{2+}的氨溶液中，用含有 HCl 的碘标准液处理沉淀，按方法 30 用 $Na_2S_2O_3$ 滴定	$H_2S + I_2 \rightarrow S + 2I^- + 2H^+$然后按方法 30	CdS 必须避免强光照射，$S_2O_3^{2-}$、SO_3^{2-} 也被氧化，有干扰，SCN^-不干扰
		(2) 在含 3mol・L^{-1} HCl 试液的封闭烧瓶中，加大量的 KBr 和过量的 $KBrO_3$ 标准液，放置到澄清，加过量 KI，按方法 30 用 $Na_2S_2O_3$ 回滴	(1)$H_2S + 4Br_2 + 4H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 8Br^- + 10H^+$ (2)$SO_2 + Br_2 + 2H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2Br^- + 4H^+$ (3)$S_2O_3^{2-} + 4Br_2 + 5H_2O \rightarrow 2SO_4^{2-} + 8Br^- + 10H^+$ (4)$SCN^- + 3Br_2 + 4H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + HCN + 6Br^- + 7H^+$	测定这些物质之和是满意的。硫代硫酸类也被氧化后测定，有干扰
60	SO_2，H_2SO_3	把要测定的气体样品通入一个已知体积的碘标准溶液中，直到这个溶液变为无色。或把含 H_2SO_3 试液加到过量的碘标准溶液的稀 HCl 溶液中，用 $Na_2S_2O_3$ 回滴	$SO_2 + I_2 + 2H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2I^- + 4H^+$	硫代硫酸盐、硫化物和一些还原性物质干扰
61	SO_3^{2-}	含(0.2～2.0)mg 的 SO_3^{2-} 试液约 10ml，放入分液漏斗中，加 $KHCO_3$，5ml 0.13%碘的氯仿溶液摇 15min，分离后，定量移取水溶液，加 HAc，5ml 饱和溴水，摇匀，滴加甲酸，加 HAc-NaAc 缓冲液(pH=2.5～3)，加 KI，用 $Na_2S_2O_3$ 滴定	$SO_3^{2-} + I_2 + 2HCO_3^- \rightarrow SO_4^{2-} + 2I^- + 2CO_2 + H_2O$ $2I^- + 6Br_2 + 6H_2O \rightarrow 2IO_3^- + 12HBr$ $2IO_3^- + 10I^- + 12H^+ \rightarrow 6I_2 + 6H_2O$	酸性溶液中防止 SO_2 的挥发，溶液的 pH 对测定结果影响很大，必须严格控制 计算： 1ml 0.01mol・L^{-1} $Na_2S_2O_3$ = 0.1050mg Na_2SO_3

续表

编号	被测元素或离子	主要步骤	反应式	注意点
62	$S_2O_3^{2-}$	参考方法 30	参考方法 30	在滴定前加 $CdCO_3$ 摇匀溶液，过滤，除去硫化物和亚硫酸盐
63	SO_4^{2-}	用 $BaCl_2$ 标准液沉淀 SO_4^{2-}，再加入过量的 K_2CrO_4 沉淀剩余的 $BaCl_2$，过滤，用亚铁标准液滴定滤液中过量的 CrO_4^{2-} 参考方法 22	$Ba^{2+}+SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4$ Ba^{2+}(过量)$+CrO_4^{2-} \rightarrow BaCrO_4$ CrO_4^{2-}(过量)$+3Fe^{2+}+8H^+ \rightarrow Cr^{3+}+3Fe^{3+}+4H_2O$	要严格控制实验条件和空白校正值
64	H_2SO_5	含 0.25mol・L^{-1} H_2SO_4 的试液，加过量 $NaAsO_2$ 标准液，KBr 溶液，放置，用 $KBrO_3$ 标准液滴到黄色，然后用 $NaAsO_2$ 标准液滴到无色	$SO_5^{2-}+AsO_2^-+H_2O \rightarrow SO_4^{2-}+AsO_4^{3-}+2H^+$	过硫酸盐和 H_2O_2 不起反应，在测定了过一硫酸(H_2SO_5)后的溶液中可测定 $S_2O_8^{2-}$、H_2O_2
65	$S_2O_8^{2-}$	(1) 酸化试液，加入过量的 $NaAsO_2$ 液，煮沸，按方法 65 滴定过量的 $NaAsO_2$	$S_2O_8^{2-}+AsO_2^-+H_2O \rightarrow 2SO_4^{2-}+AsO_4^{3-}+4H^+$	也可用于过一硫酸和 H_2O_2 的测定
		(2) 含 $S_2O_8^{2-}$ 的样品在 CO_2 气体中，加过量的 $FeSO_4$ 标准液，加热处理，冷却，用 $KMnO_4$ 滴定	$S_2O_8^{2-}+2Fe^{2+} \rightarrow 2SO_4^{2-}+2Fe^{3+}$ 然后按方法 32	
66	Sb^{3+}	(1) 在(5～10)℃，用 $KMnO_4$ 标准液滴定含 3mol・L^{-1} HCl 和 2mol・L^{-1} H_2SO_4 的试液至粉红色	$5Sb^{3+}+2MnO_4^-+16H^+ \rightarrow 5Sb^{5+}+Mn^{2+}+8H_2O$	用浓 H_2SO_4 加热溶解锡合金〔Sn^{+4}、Sb^{+3}〕加 HCl 并适当稀释，测定结果接近理论值，Fe、As、V、SO_2 及有机物干扰
		(2) 含 3mol・L^{-1} HCl 的试液以甲基橙为指示剂，用 $KBrO_3$ 标准液滴定	$3Sb^{3+}+BrO_3^-+6H^+ \rightarrow 3Sb^{5+}+Br^-+3H_2O$ $BrO_3^-+Br^-+6H^+ \xrightarrow{\text{指示剂反应}} Br_2+3H_2O$	接近终点时再加指示剂，可测 3%以上的锑
		(3) 含酒石酸的试液加 $NaHCO_3$ 溶液，使 pH＝7～8，以淀粉溶液为指示剂，按方法 2 滴定	$SbO(C_6H_4O_6)+I_2+H_2O \rightarrow SbO_2(C_6H_4O_6)+2I^-+2H^+$	As^{+3}有干扰
		(4) 含(2～4)mol・L^{-1} HCl 的试液，以甲基橙为指示剂，用 $Ce(SO_4)_2$ 标准液滴至颜色退去	$Sb^{3+}+2Ce^{4+} \rightarrow Sb^{5+}+2Ce^{3+}$	如 As 含量低于 Sb，则不干扰 Sb 的测定
67	SeO_3^{2-}	(1) 酸性试液，加过量的 $KMnO_4$ 标准液，按方法 40，用 $FeSO_4$ 标准液或草酸钠标准液回滴	$5SeO_3^{2-}+2MnO_4^-+6H^+ \rightarrow 5SeO_4^{2-}+2Mn^{2+}+3H_2O$	碲有干扰或能同时被测定
		(2) 酸性试液加过量 KI，按方法 30 用 $Na_2S_2O_3$ 滴定	$SeO_3^{2-}+4I^-+6H^+ \rightarrow 2I_2+Se+3H_2O$	把钢中硒分离出来，能满意的测定
		(3) 用 HCl，HBr，$HClO_4$ 或 H_2SO_4 酸化试液，加稍过量的 $Na_2S_2O_3$ 标准液，按方法 30 用碘标准液滴定	$SeO_3^{2-}+4S_2O_3^{2-}+6H^+ \rightarrow SeS_4O_6^{2-}+S_4O_6^{2-}+3H_2O$	HNO_3 有干扰，相对准确度为±0.002
68	SeO_4^{2-}	加浓 HCl 或 HBr 至试液中，煮沸，将含卤素的气体通入 KI 溶液中，按方法 30 用 $Na_2S_2O_3$ 滴定	$SeO_4^{2-}+2H^++2Cl^- \rightarrow Cl_2+SeO_3^{2-}+H_2O$ $Cl_2+2I^- \rightarrow I_2+2Cl^-$	此法快速，TeO_4^{2-} 也被测定，相对准确度为±0.001
69	Sn^{2+}	酸化试液以二苯胺或 KI-淀粉溶液为指示剂，用 $Ce(SO_4)_2$ 标准溶液滴定	$Sn^{2+}+2Ce^{4+} \rightarrow Sn^{4+}+2Ce^{3+}$	
70	Sn^{4+}	(1) 含 1mol・L^{-1} H_2SO_4，4mol・L^{-1} HCl、低于 0.2g 锡的试液，在 CO_2 气氛中加小粒铅，煮沸，冷却用碘标准液滴定	$SnCl_6^{2-}+Pb \rightarrow Sn^{2+}+Pb^{2+}+6Cl^-$ $Sn^{2+}+I_2+6Cl^- \rightarrow 2I^-+SnCl_6^{-}$	Co、Fe、Br^-、F^-、I^-、PO_4^{3-}、SO_4^{2-} 和中等量的 Al、As、Bi、Cu、Ge、Mn、Ni、Pb、Sb、U、Zn 不干扰，但 Al、Fe、Zn 必须在滴定前除去

续表

编号	被测元素或离子	主要步骤	反应式	注意点
70	Sn^{4+}	（2）按（1）用铝还原，加过量的$KBrO_3$标准液，放置，加KI，按方法30用$Na_2S_2O_3$滴定	$3SnCl_6^{2-}+2Al\rightarrow 3Sn^{2+}+2Al^{3+}+18Cl^-$ $3Sn^{2+}+BrO_3^-+6H^++18Cl^-\rightarrow 3SnCl_6^{2-}+Br^-+3H_2O$	含锡量在0.3%～1.0%，称样1.0000g，在10%以上称样0.2g，Cr、Mo、W、V干扰，Cu、As、Bi超过10mg，Sb超过20mg干扰
71	TeO_3^{2-}	含低于0.2g碲，0.6mol·L^{-1} HCl的试液，加过量的$K_2Cr_2O_7$标准液，然后加过量的$FeSO_4$标准液，用$K_2Cr_2O_7$标准液滴定	$3TeO_3^{2-}+Cr_2O_7^{2-}+8H^+\rightarrow 3TeO_4^{2-}+2Cr^{3+}+7H_2O$	As、Sb和大量Ag干扰
72	TeO_4^{2-}	参考方法68	$TeO_4^{2-}+2H^++2Cl^-\rightarrow Cl_2+TeO_3^{2-}+H_2O$ $Cl_2+2I^-\rightarrow 2Cl^-+I_2$	SeO_4^{2-}和TeO_4^{2-}同时被测定
73	Ti	含稀H_2SO_4和HCl的试液，通过装有锌汞齐的还原器，流出液收集在过量的$Fe_2(SO_4)_3$标准溶液中，按方法25滴定亚铁	$2Ti^{4+}+Zn\rightarrow 2Ti^{3+}+Zn^{2+}$ $Ti^{3+}+Fe^{3+}\rightarrow Ti^{4+}+Fe^{2+}$	加H_2SO_4蒸干除去NO_3^-和有机物的干扰，As、Cr、Fe、Mo、Nb、Sb、Sn、U、V和W干扰，参考方法2
74	Ti-Fe	含钛铁的试液加锌粒加入苯隔绝空气，加HCl除去全部锌粒，以次甲基蓝为指示剂，用$Fe_2(SO_4)_3$标准液滴至浅蓝色，为钛的终点。在此溶液中继续加硫磷混合酸，以二苯胺磺酸钠为指示剂，用$K_2Cr_2O_7$标准液滴定	$2Fe^{3+}+Zn\rightarrow 2Fe^{2+}+Zn^{2+}$ $2Ti^{4+}+Zn\rightarrow 2Ti^{3+}+Zn^{2+}$ $Ti^{3+}+Fe^{3+}\rightarrow Ti^{4+}+Fe^{2+}$ $6Fe^{2+}+Cr_2O_7^{2-}+14H^+\rightarrow 2Cr^{3+}+6Fe^{3+}+7H_2O$	计算时要注意在测定钛时所增加的铁盐，必须在最后的结果中减去。能被锌还原的金属都必须事先除去
75	Tl	（1）含(6～100)mg铊的HCl试液在室温用$KMnO_4$标准液滴定	$2Tl^++MnO_4^-+8H^+\rightarrow 2Tl^{3+}+Mn^{3+}+4H_2O$	相对精密度大约±0.001
		（2）含有一定浓度HCl的试液，用$Ce(SO_4)_2$滴定至出现Ce^{4+}的黄色为终点或以1,10-二氮菲亚铁络合物为指示剂	$Tl^++2Ce^{4+}\rightarrow Tl^{3+}+2Ce^{3+}$	As、Bi、Cd、Cr、Cu、Fe、Pb、Sb、Se、Sn、Te和Zn在100mg以内不干扰
76	U(Ⅳ)	（1）含铀低于10mg·L^{-1}的1mol·L^{-1} H_2SO_4试液，加$KMnO_4$至粉红色不退，通过装有锌汞齐的还原器，收集还原液，在还原液内通入空气，把3价铀氧化至4价，用$KMnO_4$标准溶液或在50℃以1,10-二氮菲亚铁络合物为指示剂，用$Ce(SO_4)_2$标准液滴定	$nUO_2^{2+}+mZn+4nH^+\rightarrow(n-x)U^{3+}+xU^{4+}+mZn^{2+}+2nH_2O$ $4U^{3+}+O_2+4H^+\rightarrow 4U^{4+}+2H_2O$ $5U^{4+}+2MnO_4^-+2H_2O\rightarrow 5UO_2^{2+}+2Mn^{2+}$	NO_3^-和能被锌还原的金属(Cr、Fe、Mo、V、W等)都必须除去
		（2）含硫酸氧铀的试液，加$FeCl_3$，浓HCl，H_3PO_4，微沸，加过量$SnCl_2$溶液，冷却，加饱和$HgCl_2$，加$FeCl_3$溶液，以二苯胺磺酸钠为指示剂用$K_2Cr_2O_7$标准液滴定	$U^{4+}+2Fe^{3+}\rightarrow U^{6+}+2Fe^{2+}$ $6Fe^{2+}+Cr_2O_7^{2-}+14H^+\rightarrow 6Fe^{3+}+2Cr^{3+}+7H_2O$	$FeCl_3$溶液作空白试验校正结果
77	V(Ⅴ)	（1）钨存在于试液中加HF，H_2SO_4，加热，加$KMnO_4$溶液保持红色不退，过量的$KMnO_4$用：a. 加入$NaNO_2$，尿素和氨基磺酸放置；b. 加叠氮酸钠煮沸。溶液调至酸性，以二苯胺磺酸钠用$FeSO_4$标准液滴定	$5VO^{2+}+MnO_4^-+H_2O\rightarrow Mn^{2+}+5VO_2^++2H^+$ (1) $2MnO_4^-+5HNO_2+H^+\rightarrow 2Mn^{2+}+5NO_3^-+3H_2O$ $2HNO_2+(NH_2)_2CO\rightarrow 2N_2+CO_2+$[illegible]$H_2O$ (2) $2MnO_4^-+10HN_3+6H^+\rightarrow 2Mn^{2+}+15N_2+8H_2O$ 滴定： $VO_2^++Fe^{2+}+2H^+\rightarrow VO^{2+}+Fe^{3+}+H_2O$	此法适用于钢中钒的测定，Cr、Fe和W不干扰。能测定0.05%以上的V_2O_5
		（2）在含0.4mol·L^{-1} H_2SO_4的试液，加$KMnO_4$煮沸，保持红色不退，通SO_2 10min，然后通CO_2气，冷却至(60～80)℃，用$KMnO_4$标准液滴定	$2VO_2^++SO_2\rightarrow 2VO^{2+}+SO_4^{2-}$ $5VO^{2+}+MnO_4^-+H_2O\rightarrow Mn^{2+}+5VO_2^++2H^+$	适用测大量和小量的钒，Fe、As和Sb干扰测定，在测定前除去，如果铬存在，使溶液冷却再滴定

续表

编号	被测元素或离子	主 要 步 骤	反 应 式	注 意 点
77	V(Ⅴ)	(3) 含 1.8mol·L^{-1} H_2SO_4 的试液，加 H_3PO_4，加 $KMnO_4$ 除去有机物，加过量的 $FeSO_4$ 标准液，加 $(NH_4)_2S_2O_8$，煮沸，用 $KMnO_4$ 标准液滴定	$VO_2^+ + Fe^{2+} + 2H^+ \rightarrow VO^{2+} + Fe^{3+} + H_2O$ $2Fe^{2+} + S_2O_8^{2-} \rightarrow 2Fe^{3+} + 2SO_4^{2-}$ $5VO^{2+} + MnO_4^- + H_2O \rightarrow 5VO_2^+ + Mn^{2+} + 2H^+$	此法快速，但精确性比上述两个方法差，不适用少量钒的测定，As、Co、Cr、Fe、Mo、Ni 和 U 不干扰，W 要干扰
		(4) 含钒的稀 H_2SO_4 溶液通过锌汞齐还原器，流出液收集到有大量的 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液中，用 $KMnO_4$ 标准液滴定亚铁和四价钒的混合液	$2VO_2^+ + 3Zn + 8H^+ \rightarrow 2V^{2+} + 3Zn^{2+} + 4H_2O$ $V^{2+} + 2Fe^{3+} + H_2O \rightarrow VO^{2+} + 2Fe^{2+} + 2H^+$ $2MnO_4^- + 5VO^{2+} + 5Fe^{2+} + 6H^+ \rightarrow 5VO_2^+ + 5Fe^{3+} + 2Mn^{2+} + 13H_2O$	能被锌还原的 Cr、Fe 和其他金属必须事先除去
78	W(Ⅴ)	矿样溶解后，过滤，取滤液，加 H_2SO_4，酸化，加锌粒，待锌粒作用完立即以 $KMnO_4$ 标准液滴定	$2WO_4^{2-} + Zn + 8H^+ \rightarrow 2WO_2^+ + Zn^{2+} + 4H_2O$ $5WO_2^+ + MnO_4^- + 6H_2O \rightarrow 5WO_4^{2-} + Mn^{2+} + 12H^+$	能被锌还原的 Cr、Fe、Mo、V 及其他金属有干扰，要事先除去
79	Zn^{2+}	(1) Zn^{2+} 生成硫氰酸汞锌沉淀，过滤，沉淀溶于 4mol·L^{-1} HCl，加 7ml 氯仿，用 KIO_3 滴定至氯仿中稍有碘颜色终点	$Zn[Hg(SCN)_4] + 6IO_3^- + 6Cl^- + 8H^+ \rightarrow Zn^{2+} + Hg^{2+} + 6ICl + 4HCN + 4SO_4^{2-} + 2H_2O$	要在 H_2SO_4 性溶液中沉淀，Cu、Fe、Co、Ni 等有干扰
		(2) 0.1g 锌样品放入碘量瓶中，加 10ml 酒精，50ml 碘标准液，回流 1h，冷却，以淀粉溶液为指示剂，用 $Na_2S_2O_3$ 滴定	$Zn + I_2 \rightarrow ZnI_2$ I_2(过量) $+ 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$	Fe、Mg、Mn 等要干扰，要进行空白校正
		(3) 使 Zn^{2+} 生成邻氨基苯甲酸锌沉淀，按方法 12 进行	—	参看方法 12

参 考 文 献

1 魏永巨，李克安，童沈阳．化学通报．1994；(1)：55

2 黄树茂．分析化学．1992；20(11)：1317

3 Louis Meites. Handbook of Analytical chemistry, 1st Edition. New York: Megraw-Hill Book Company INC., 1963; 3: 53

4 李玉成．环境化学．1990；9(3)：86

5 Raju K. V. et al. Analyst. 1989; 114(10): 1293

6 Bamerjii A. et al. Analyst. 1991; 116(9): 951

7 杜霞．冶金分析．1992；12(5)：58

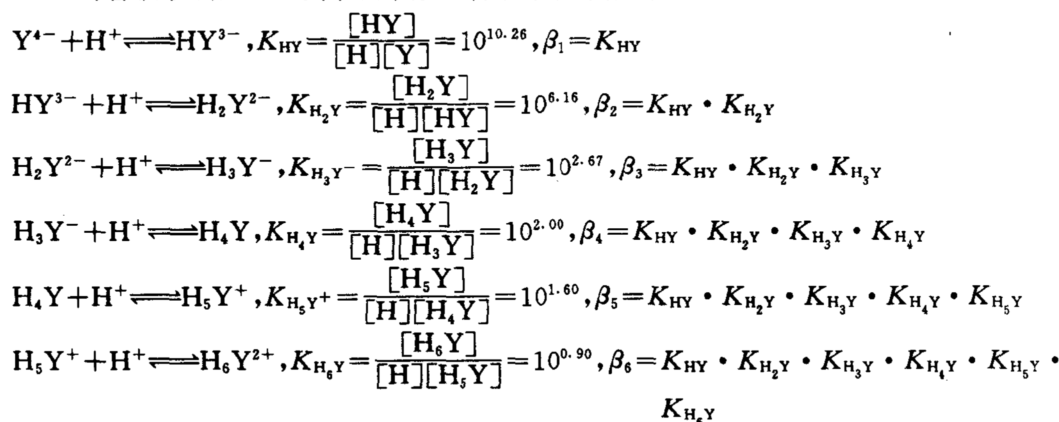
8 张宏．药物分析杂志．1993；13(2)：84

第十二章　络合滴定法

第一节　螯合滴定剂

一、螯合滴定剂及其质子化常数

目前较详细研究过的氨羧络合剂有30余种，但较为重要的，有实际应用的不过几种，其中尤以乙二胺四乙酸二钠盐（EDTA）应用最为普遍。螯合剂的离解常数可以看作是螯合剂对质子（H^+）的络合能力的表现，因此，螯合剂结合质子过程的平衡常数，称为质子化常数。例如EDTA的各级形成反应，质子化常数及各级累积常数为：



$$Y^{4-}+H^+\rightleftharpoons HY^{3-},K_{HY}=\frac{[HY]}{[H][Y]}=10^{10.26},\beta_1=K_{HY}$$

$$HY^{3-}+H^+\rightleftharpoons H_2Y^{2-},K_{H_2Y}=\frac{[H_2Y]}{[H][HY]}=10^{6.16},\beta_2=K_{HY}\cdot K_{H_2Y}$$

$$H_2Y^{2-}+H^+\rightleftharpoons H_3Y^-,K_{H_3Y^-}=\frac{[H_3Y]}{[H][H_2Y]}=10^{2.67},\beta_3=K_{HY}\cdot K_{H_2Y}\cdot K_{H_3Y}$$

$$H_3Y^-+H^+\rightleftharpoons H_4Y,K_{H_4Y}=\frac{[H_4Y]}{[H][H_3Y]}=10^{2.00},\beta_4=K_{HY}\cdot K_{H_2Y}\cdot K_{H_3Y}\cdot K_{H_4Y}$$

$$H_4Y+H^+\rightleftharpoons H_5Y^+,K_{H_5Y^+}=\frac{[H_5Y]}{[H][H_4Y]}=10^{1.60},\beta_5=K_{HY}\cdot K_{H_2Y}\cdot K_{H_3Y}\cdot K_{H_4Y}\cdot K_{H_5Y}$$

$$H_5Y^++H^+\rightleftharpoons H_6Y^{2+},K_{H_6Y}=\frac{[H_6Y]}{[H][H_5Y]}=10^{0.90},\beta_6=K_{HY}\cdot K_{H_2Y}\cdot K_{H_3Y}\cdot K_{H_4Y}\cdot K_{H_5Y}\cdot K_{H_6Y}$$

螯合剂及其质子化常数见表12-1，名称一栏按其笔画顺序排列，质子化常数一栏的括号内为温度、介质及离子强度。

表 12-1　螯合滴定剂及其质子化常数

名　　称	结构式和化学式	质子化常数	
		i	$\lg K_{H_iY}$
乙二胺四乙酸，EDTA	$N(CH_2COOH)_2-CH_2-CH_2-N(CH_2COOH)_2$	1 2 3 4 5 6	10.26 6.16 2.67 2.00 1.60 0.90 (20℃，0.1mol·L^{-1}，KCl)
乙二胺四乙酸二钠盐($Na_2H_2Y\cdot 2H_2O$)	$C_{10}H_{14}N_2Na_2\cdot 2H_2O$		
乙二胺四丙酸，EDTP	$N(CH_2CH_2COOH)_2-CH_2-CH_2-N(CH_2CH_2COOH)_2$ $C_{14}H_{24}N_2O_8$	1 2 3 4	9.60 6.77 3.43 3.00 (30℃，0.1mol·L^{-1} KCl)

续表

名　称	结构式和化学式	质子化常数	
		i	$\lg K_{H_iY}$
乙二胺-*N*,*N'*-二乙酸-*N*,*N'*-二丙酸;EDDADP	$N(CH_2COOH)(CH_2CH_2COOH)-CH_2-CH_2-N(CH_2CH_2COOH)(CH_2COOH)$ $C_{12}H_{20}N_2O_8$	1 2 3 4	9.83 5.98 3.79 3.00 (30℃,0.1mol·L^{-1} KCl)
乙二胺-*N*,*N'*-二-β-羟乙基-*N*,*N'*-二乙酸;HEEDDA	$N(CH_2CH_2OH)(CH_2COOH)-CH_2-CH_2-N(CH_2COOH)(CH_2CH_2OH)$ $C_{10}H_{20}N_2O_6$	1 2	8.60 4.70 (30℃,0.1mol·L^{-1} KCl)
乙二胺-*N*-羟乙基-*N*,*N'*,*N'*-三乙酸;HEDTA;HEEDTA	$N(CH_2CH_2OH)(CH_2COOH)-CH_2-CH_2-N(CH_2COOH)(CH_2COOH)$ $C_{10}H_{18}N_2O_7$	1 2 3	9.89 5.41 2.60 (20℃,0.1mol·L^{-1} KCl)
乙二胺-*N*-(2-羟基-环己基)-*N*,*N'*,*N'*-三乙酸;OETA	$HOOCH_2C-N(CH)-CH_2CH_2N(CH_2COOH)_2$，CH 为环己基环（$CH$、$CH_2$、$CHOH$、$CH_2$、$CH_2$、$CH_2$） $C_{14}H_{24}N_2O_7$	1 2 3 1 2 3	10.38 5.69 2.49 (25℃,0.1mol·L^{-1} KCl) 9.76 5.57 1.62 (20℃,0.1mol·L^{-1} KCl)
乙二胺-*N*,*N'*-二乙酸;EDDA	CH_2NHCH_2COOH CH_2NHCH_2COOH $C_6H_{12}N_2O_4$	1 2 1 2	9.46 6.42 (30℃,0.1mol·L^{-1} KCl) 9.59±0.03 6.53±0.06 (25℃,0.1mol·L^{-1} KCl)
乙二胺-*N*,*N'*-二-(2-羟基苯乙酸);EDDHA;EHPG	$NH-CH(C_6H_4OH)$ / CH_2-COOH / CH_2-COOH / $NH-CH(C_6H_4OH)$（HO 位于苯环邻位） $C_{18}H_{20}N_2O_6$	1 2 3 4	11.85 10.56 8.73 6.39 (20℃,0.1mol·L^{-1} KNO_3)

续表

名　　称	结构式和化学式	质子化常数	
		i	$\lg K_{H_iY}$
乙二胺-N,N'-二丙酸;EDDP	$CH_2NHCH_2CH_2COOH$ $\vert$ $CH_2NHCH_2CH_2COOH$ $C_8H_{16}N_2O_4$	1 2 1 2	9.58 6.69 (20℃,0.1mol·L^{-1} KCl) 9.60 6.87 (30℃,0.1mol·L^{-1} KCl)
乙二醇二乙醚二胺四乙酸;EGTA	CH_2COOH $O-CH_2CH_2N<$ $\vert$ CH_2COOH CH_2 $\vert$ CH_2 $\vert$ CH_2COOH $O-CH_2CH_2N<$ CH_2COOH $C_{14}H_{24}N_2O_{10}$	1 2 3 4 1 2 3 4	9.46 8.55 2.65 2.0 (20℃,0.1mol·L^{-1} KNO_3) 9.47±0.02 8.85±0.01 2.66±0.02 2.0 (20℃,0.1mol·L^{-1} KNO_3)
乙二硫醇二乙硫醚二胺四乙酸	CH_2COOH $S-CH_2CH_2N<$ $\vert$ CH_2COOH CH_2 $\vert$ CH_2 $\vert$ CH_2COOH $S-CH_2CH_2N<$ CH_2COOH $C_{14}H_{24}N_2O_8S_2$	1 2 3 4	9.22 8.52 2.56 1.9 (20℃,0.1mol·L^{-1} KCl)
二乙醚二胺四乙酸;EEDTA;BAETA	CH_2COOH $CH_2N<$ $\vert$ CH_2COOH CH_2 $\vert$ O $\vert$ CH_2 $\vert$ CH_2COOH $CH_2N<$ CH_2COOH $C_{12}H_{20}N_2O_9$	1 2 3 4	9.47 8.84 2.76 1.8 (20℃,0.1mol·L^{-1} KCl)
二乙硫醚二胺四乙酸;DESTA;TEDTA	CH_2COOH $CH_2N<$ $\vert$ CH_2COOH CH_2 $\vert$ S $\vert$ CH_2 $\vert$ CH_2COOH $CH_2N<$ CH_2COOH $C_{12}H_{20}N_2O_8S$	1 2 3 4	9.42 6.47 2.52 1.8 (20℃,0.1mol·L^{-1} KNO_3)
二甲硫醚二胺四乙酸	CH_2COOH $CH_2N<$ $\vert$ CH_2COOH S $\vert$ CH_2COOH $CH_2N<$ CH_2COOH $C_{10}H_{16}N_2O_8S$	1 2 3 4	9.42 8.38 2.52 1.75 (20℃,0.1mol·L^{-1} KCl)

续表

名　　称	结构式和化学式	质子化常数	
		i	$\lg K_{H_iY}$
二乙三胺；Dien	$CH_2CH_2NH_2$ NH $CH_2CH_2NH_2$ $C_4H_{13}N_3$	1 2 3	9.98 9.17 4.32 (20℃, 0.1mol・L^{-1} KCl)
二乙三胺-*N*-甲基-*N′N″N″*-四乙酸	$CH_2N<(CH_2COOH)_2$ CH_2 $N—CH_3$ CH_2 $CH_2N<(CH_2COOH)_2$ $C_{13}H_{23}N_3O_8$	1 2 3 4	10.89 7.39 3.65 2.84 (20℃, 0.1mol・L^{-1} $NaNO_3$)
二乙三胺五乙酸；DTPA；DETPA	$CH_2CH_2N<(CH_2COOH)_2$ $N—CH_2COOH$ $CH_2CH_2N<(CH_2COOH)_2$ $C_{14}H_{23}N_3O_{10}$	1 2 3 4 5	10.45 8.53 4.28 2.65 1.82 (25℃, 0.1mol・L^{-1} KCl)
三乙四胺-*NN′*-二甲基-*N″N″N‴N‴*-四乙酸	CH_3 $N—CH_2CH_2N<(CH_2COOH)_2$ CH_2 CH_2 $N—CH_2CH_2N<(CH_2COOH)_2$ CH_3 $C_{16}H_{30}N_4O_8$	1 2 3 4	10.54 8.99 5.15 3.05 (20℃, 0.1mol・L^{-1} $NaNO_3$)
三乙四胺六乙酸；TTHA	CH_2COOH $N—CH_2CH_2N<(CH_2COOH)_2$ CH_2 CH_2 $N—CH_2CH_2N<(CH_2COOH)_2$ CH_2COOH $C_{18}H_{30}N_4O_{12}$	1 2 3 4 5 6	10.65 9.54 6.10 4.03 2.70 2.3 (20℃, 0.1mol・L^{-1} KCl)
三乙四胺；Trien	$CH_2NHCH_2CH_2NH_2$ $CH_2NHCH_2CH_2NH_2$ $C_6H_{18}N_{14}$	1 2 3 4	9.74±0.06 9.08±0.02 6.56±0.02 3.25±0.03 (25℃, 0.1mol・L^{-1} KCl)

续表

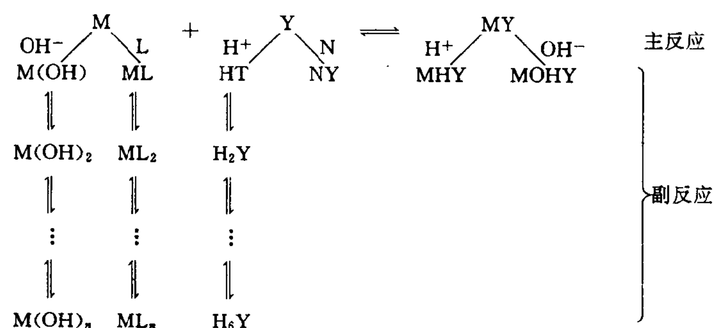
名　称	结构式和化学式	质子化常数	
		i	$\lg K_{H_iY}$
五乙六胺;Penten	$N(CH_2CH_2NH_2)_2$ | CH_2 | CH_2 | $N(CH_2CH_2NH_2)_2$ $C_{10}H_{28}N_6$	1 2 3 4 5	10.22 9.73 9.16 8.58 1.39 (20℃,0.1mol·L^{-1} KCl)
四乙五胺;Tetren	$CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$ | NH | $CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$ $C_8H_{23}N_5$	1 2 3 4 5	9.85 9.28 8.19 4.80 3.06 (20℃,0.1mol·L^{-1} KCl)
NNN′N′-四-(2-羟丙基)乙二胺;THPED	$CH_3CHCH_2NCH_2CHCH_3$ OH　CH_2　OH OH　CH_2　OH $CH_3CHCH_2NCH_2CHCH_3$ $C_{14}H_{32}N_2O_4$	1 2	8.84 4.35±0.02 (25℃,0.5mol·L^{-1} KCl)
6-甲基-2-氨基甲基吡啶-*NN*-二乙酸;6-甲基-PADA	(6-甲基吡啶环)H_3C—…N…—$CH_2N(CH_2COOH)_2$ $C_{11}H_{14}N_2O_4$	1 2	8.30 3.46 (25℃,0.1mol·L^{-1} KNO_3)
1-甲基乙二胺四乙酸;MEDTA;PDTA	$N(CH_2COOH)_2$ | CH_2 | $CHCH_3$ | $N(CH_2COOH)_2$ $C_{11}H_{18}N_2O_8$	1 2 3 4	10.92±0.05 6.22±0.01 2.78±0.01 1.64±0.02 (20℃,0.1mol·L^{-1} KCl)
环己二胺四乙酸;CyDTA;DCTA	CH_2 CH_2　$CHN(CH_2COOH)_2$ CH_2　$CHN(CH_2COOH)_2$ CH_2 $C_{14}H_{22}N_2O_8$	1 2 3 4 5	9.30 5.87 3.52 2.41 1.72 (20℃,1.0mol·L^{-1} $NaClO_4$)

续表

名　称	结构式和化学式	质子化常数	
		i	$\lg K_{H_iY}$
1,2-环己二胺-*N*,*N*,*N'*,*N'*-四-(膦酸甲基);CDTMP	CH_2, CH_2, $CHN\langle CH_2PO(OH)_2, CH_2PO(OH)_2$, CH_2, $CHN\langle CH_2PO(OH)_2, CH_2PO(OH)_2$, CH_2 $C_{10}H_{26}N_2O_{12}P_4$	1 2 3 4 5 6 7 8	10.89 9.39 7.69 6.97 6.46 5.32 3.70 2.40 (25℃,0.1mol·L^{-1} KCl)
氨三乙酸;氮三乙酸;特里隆 I;NTA	$N\langle CH_2COOH, CH_2COOH, CH_2COOH$ $C_6H_9NO_6$	1 2 3 4	9.71±0.02 2.46±0.02 1.89 0.8 (20℃,0.1mol·L^{-1} KCl)
2-氨基丙二酰脲二乙酸;UDA	H, O, N—C, CH_2COOH, O═C, $CHN\langle$, N—C, CH_2COOH, H, O $C_8H_9N_3O_7$	1 2 3	9.68 2.67 1.7 (20℃,0.1mol·L^{-1} KCl)
2-氨基苯甲酸 *N*,*N*-二乙酸;AADA;ANDA	COOH, CH_2COOH, $N\langle$, CH_2COOH $C_{11}H_{11}NO_6$	1 2 3	7.78 2.98 2.33 (25℃,0.1mol·L^{-1} KCl)

二、螯合剂的副反应系数

在络合滴定中，主反应是被测离子 M 与滴定剂 Y 的络合反应，同时，溶液中还可能存在下列各种副反应：



M、Y 及 MY 的各种副反应进行的程度，可由副反应系数(即酸效应系数和络合效应系数)显示出来。

1. 螯合剂的酸效应系数

酸效应系数 $\alpha_{Y(H)}$ 仅是[H^+]的函数，它表示未参加络合反应的螯合剂的总浓度[Y′]是 Y 的平衡浓度[Y]的多少倍，其数字表达式是

$$\alpha_{Y(H)}=\frac{[Y']}{[Y]}$$

以 EDTA 为例，则

$$\alpha_{Y(H)}=\frac{[Y]+[HY]+[H_2Y]+[H_3Y]+[H_4Y]+[H_5Y]+[H_6Y]}{[Y]}$$

$$=1+[H]\beta_1+[H]^2\beta_2+[H]^3\beta_3+[H]^4\beta_4+[H]^5\beta_5+[H]^6\beta_6$$

以上公式不仅可以用于氨羧络合剂酸效应系数的计算，且可用于金属指示剂酸效应系数的计算。关于不同 pH 下 EDTA 酸效应系数见表 12-2。

表 12-2 不同 pH 值 EDTA 的酸效应系数

pH	$\lg\alpha_{Y(H)}$	pH	$\lg\alpha_{Y(H)}$	pH	$\lg\alpha_{Y(H)}$	pH	$\lg\alpha_{Y(H)}$	pH	$\lg\alpha_{Y(H)}$
0.0	23.64	2.5	11.90	5.0	6.45	7.5	2.78	10.0	0.45
0.1	23.06	2.6	11.62	5.1	6.26	7.6	2.68	10.1	0.39
0.2	22.47	2.7	11.35	5.2	6.07	7.7	2.57	10.2	0.33
0.3	21.89	2.8	11.09	5.3	5.88	7.8	2.47	10.3	0.28
0.4	21.32	2.9	10.84	5.4	5.69	7.9	2.37	10.4	0.24
0.5	20.75	3.0	10.60	5.5	5.51	8.0	2.27	10.5	0.20
0.6	20.18	3.1	10.37	5.6	5.33	8.1	2.17	10.6	0.16
0.7	19.62	3.2	10.14	5.7	5.15	8.2	2.07	10.7	0.13
0.8	19.08	3.3	9.92	5.8	4.98	8.3	1.97	10.8	0.11
0.9	18.54	3.4	9.70	5.9	4.81	8.4	1.87	10.9	0.09
1.0	18.01	3.5	9.48	6.0	4.65	8.5	1.77	11.0	0.07
1.1	17.49	3.6	9.27	6.1	4.49	8.6	1.67	11.1	0.06
1.2	16.98	3.7	9.06	6.2	4.34	8.7	1.57	11.2	0.05
1.3	16.49	3.8	8.85	6.3	4.20	8.8	1.48	11.3	0.04
1.4	16.02	3.9	8.65	6.4	4.06	8.9	1.38	11.4	0.03
1.5	15.55	4.0	8.44	6.5	3.92	9.0	1.28	11.5	0.02
1.6	15.11	4.1	8.24	6.6	3.79	9.1	1.19	11.6	0.02
1.7	14.68	4.2	8.04	6.7	3.67	9.2	1.10	11.7	0.02
1.8	14.27	4.3	7.84	6.8	3.55	9.3	1.01	11.8	0.01
1.9	13.88	4.4	7.64	6.9	3.43	9.4	0.92	11.9	0.01
2.0	13.51	4.5	7.44	7.0	3.32	9.5	0.83	12.0	0.01
2.1	13.16	4.6	7.24	7.1	3.21	9.6	0.75	12.1	0.01
2.2	12.82	4.7	7.04	7.2	3.10	9.7	0.67	12.2	0.005
2.3	12.50	4.8	6.84	7.3	2.99	9.8	0.59	13.0	0.0008
2.4	12.19	4.9	6.65	7.4	2.88	9.9	0.52	13.9	0.0001

2. 金属离子 M 的络合效应系数

络合效应系数 $\alpha_{M(L)}$ 是表示没有参加主反应的金属离子总浓度[M′]是游离金属离子浓度[M]的多少倍，其数字表达式是

$$\alpha_{M(L)}=\frac{[M']}{[M]}=\frac{[M]+[ML]+[ML_2]+\cdots+[ML_n]}{[M]}$$

$$=1+[L]\beta_1+[L]^2\beta_2+[L]^3\beta_3+\cdots+[L]^n\beta_n$$

部分金属离子和配位体的络合效应系数见表 12-3。

表 12-3 金属离子和配位体的副反应系数 $\lg\alpha_{M(L)}$ 值

金属和配位体	浓度 c/mol·L^{-1}	I/mol·kg^{-1}	pH														
			0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Ag																	
OH^-		0.1												0.1	0.5	2.3	5.1
CN^-	0.1	0.1	0.8	2.7	4.7	6.7	8.7	10.7	12.7	14.7	16.7	18.4	19.0	19.2	19.2	19.2	19.2
S^{2-}	0.01	0.1	4.4	5.4	6.4	7.4	8.5	9.9	11.8	13.2	13.7	13.7	13.7	13.8	14.2	14.7	14.8
thiourea	0.1	0.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1
NH_3	1	0.1						0.1	0.8	2.6	4.6	6.4	7.2	7.4	7.4	7.4	7.4
	0.1	0.1							0.1	0.8	2.6	4.4	5.2	5.4	5.4	5.4	5.6
	0.01	0.1								0.1	0.8	2.4	3.2	3.4	3.4	3.4	5.1
trien	0.1	0.1								1.2	3.4	5.2	6.4	6.7	6.7	6.7	6.7
EDTA	0.1	0.5					0.1	0.5	1.5	2.6	3.7	4.7	5.5	5.9	6.0	6.0	6.0
	0.01	0.1						0.1	0.9	1.9	3.0	4.0	4.8	5.2	5.3	5.3	5.5
En	0.1	0.1								0.4	1.7	3.5	4.9	5.5	5.7	5.7	5.8
glycine	0.1	0.1								0.2	1.5	3.4	4.4	4.8	4.8	4.8	5.3
Cl^-	0.1	0.2	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.9	5.1
Al																	
OH^-		2						0.4	1.3	5.3	9.3	13.3	17.3	21.3	25.3	29.3	33.3
Cit	0.1	0.5				1.8	5.2	8.6	11.3	13.6	15.6	17.6	19.6	21.8	25.3	29.3	33.3
AA	0.01	0.1			0.1	0.6	2.2	4.3	6.8	9.8	12.5	14.6	17.3	21.3	25.3	29.3	33.3
EDTA	0.1	0.5			1.8	4.1	6.2	8.2	10.3	12.5	14.5	16.5	18.3	21.3	25.3	29.3	33.3
	0.01	0.1			1.5	3.4	5.5	7.6	9.7	11.8	13.9	15.8	17.8	21.3	25.3	29.3	33.3
F^-	0.1	0.5	3.3	6.1	10.0	12.9	14.3	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	17.7	21.3	25.3	29.3	33.3
CyDTA	0.01	0.1			0.2	2.8	5.5	7.6	9.4	10.8	12.3	14.3	17.3	21.3	25.3	29.3	33.3
$C_2O_4^{2-}$	0.1	0.5		2.4	5.6	8.5	10.7	11.5	11.6	11.6	11.6	13.3	17.3	21.3	35.3	29.3	33.3
Ba																	
OH^-		0.1														0.1	0.5
DTPA	0.01	0.1							0.3	1.6	3.5	5.1	6.1	6.7	6.8	6.8	6.8
CyDTA	0.01	0.1						0.2	0.7	1.3	2.2	3.2	4.2	5.1	5.8	6.0	6.0
EDTA	0.1	0.5							1.8	3.2	4.2	5.2	6.0	6.2	6.3	6.3	6.3
	0.01	0.1						0.1	1.1	2.4	3.5	4.4	5.3	5.7	5.8	5.8	5.8
NTA	0.1	0.5							0.2	0.8	1.7	2.6	3.3	3.4	3.4	3.4	3.4
	0.01	0.1								0.3	1.0	1.9	2.6	2.8	2.8	2.8	2.8
Cit	0.1	0.5						0.5	1.1	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
Tart	0.1	0.5				0.1	0.4	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.8
Be																	
OH^-		3													0.1	1.1	3.1
SS	0.1	0.1			0.5	2.1	3.7	5.6	7.6	9.6	11.6	13.6	15.6	17.4	18.6	18.8	18.8
AA	0.1	0.1			0.1	0.8	2.4	4.3	6.3	8.3	10.1	11.5	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9
EDTA	0.1	0.5					0.1	1.6	3.3	4.7	5.7	6.7	7.5	7.7	7.8	7.8	7.8
	0.01	0.1						0.8	2.5	3.9	5.0	5.9	6.8	7.2	7.3	7.3	7.3
Cit	0.1	0.5				0.2	1.1	2.3	3.0	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.5
Bi																	
OH^-		3		0.1	0.5	1.4	2.4	3.4	4.4	5.4							
I^-	0.1	2	12.8	12.8	12.8	12.8	12.8	12.8	12.8	12.8							
Br^-	0.1	2	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.8	5.5							
Cl^-	0.1	2	2.7	2.7	2.7	2.7	2.9	3.5	4.4	5.4							
Ca																	
OH^-		0.1														0.3	1.0
CyDTA	0.01	0.1					0.5	2.5	4.3	5.6	6.7	7.7	8.7	9.6	10.3	10.5	10.5
EDTA	0.1	0.5				0.1	1.1	3.2	4.7	6.1	7.1	8.1	8.9	9.1	9.2	9.2	9.2
	0.01	0.1					0.4	2.1	3.9	5.3	6.4	7.3	8.2	8.6	8.7	8.7	8.7
DTPA	0.01	0.1					0.1	0.8	1.9	3.4	5.3	6.9	7.9	8.5	8.6	8.6	8.6
NTA	0.1	0.5					0.1	0.5	1.3	2.3	3.3	4.2	4.9	5.0	5.0	5.0	5.0
	0.01	0.1						0.2	0.7	1.6	2.6	3.5	4.2	4.4	4.4	4.4	4.4
Cit	0.1	0.5				0.3	1.0	1.8	2.2	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5

续表

金属和配位体	浓度 c/mol·L^{-1}	I/mol·kg^{-1}	pH														
			0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Tart	0.1	0.5				0.2	0.5	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.9	1.2
Ac^-	0.1	0.1						0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	1.0
Cd																	
OH^-		3										0.1	0.5	2.0	4.5	8.1	12.0
CyDTA	0.01	0.1		0.1	2.2	4.8	7.1	9.2	11.0	12.3	13.4	14.4	15.4	16.3	17.0	17.2	17.2
DTPA	0.01	0.1			0.4	3.1	5.5	7.6	9.7	11.7	13.6	15.2	16.3	16.9	17.0	17.0	17.0
CN^-	0.1	3					0.1	0.7	2.9	6.2	10.1	13.3	14.5	14.9	14.9	14.9	14.9
EDTA	0.1	0.5		0.3	2.7	4.8	6.8	8.8	10.5	11.9	12.9	13.9	14.7	14.9	15.0	15.0	15.0
	0.01	0.1			1.8	4.0	5.9	7.9	9.7	11.1	12.2	13.2	14.0	14.4	14.5	14.5	14.5
EGTA	0.01	0.1			0.1	1.5	3.3	5.1	7.7	9.1	11.1	12.7	13.5	13.6	13.6	13.6	13.6
NTA	0.1	0.5			0.4	1.9	3.0	4.0	5.3	6.9	8.9	11.7	12.1	12.3	12.3	12.3	12.5
	0.01	0.1				1.2	2.3	3.3	4.3	5.4	7.0	8.7	10.1	10.5	10.5	10.5	12.0
Phen	0.01	0.1		0.3	1.4	3.5	6.3	8.4	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	12.0
trien	0.1	0.1						0.4	2.2	4.4	6.5	8.3	9.5	9.8	9.8	9.8	12.0
NH_3	1	0.1							0.1	0.5	2.3	5.1	6.7	7.1	7.1	8.1	12.0
	0.1	0.1								0.1	0.5	2.0	3.0	3.6	4.5	8.1	12.0
	0.01	0.1									0.1	0.6	1.4	2.0	4.5	8.1	12.0
Cit	0.1	0.5				0.1	0.8	2.0	2.7	3.0	3.1	3.5	4.3	5.3	6.3	8.2	12.0
AA	0.1	0.1							0.1	0.9	2.3	3.6	4.0	4.0	4.6	8.1	12.0
TEA	0.25	0.2									1.9	2.2	2.8	3.7	4.5	8.1	12.0
I^-	0.1	0.1	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.6	4.5	8.1	12.0
$C_2O_4^{2-}$	0.1	0.5			0.2	1.8	2.2	2.6	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.8	4.5	8.1	12.0
Tart	0.1	0.5				0.6	1.4	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	2.2	4.5	8.1	12.0
Ac^-	0.1	1					0.1	0.3	0.4	0.5	0.5	0.5	0.7	2.0	4.5	8.1	12.0
Ce^{IV}																	
OH^-		1-2	0.1	1.2	3.1	5.1	7.1	9.1	11.1	13.1							
SO_4^{2-}	0.1	2	2.5	4.8	6.8	7.4	7.6	9.1	11.1	13.1							
Co^{II}																	
OH^-		0.1									0.1	0.4	1.1	2.2	4.2	7.2	10.2
Phen	0.01	0.1	0.4	2.1	4.8	7.8	10.8	12.9	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8
DTPA	0.01	0.1			1.0	3.8	6.0	7.8	9.7	11.7	13.6	15.2	16.3	16.9	17.0	17.0	17.0
CyDTA	0.01	0.1			1.8	4.4	6.8	8.9	10.7	12.0	13.1	14.1	15.1	16.0	16.7	16.9	16.9
EDTA	0.1	0.5		0.2	2.6	4.7	6.6	8.6	10.3	11.7	12.7	13.7	14.5	14.7	14.8	14.8	14.8
	0.01	0.1			1.7	3.5	5.7	7.7	9.5	10.9	12.0	13.0	13.8	14.2	14.3	14.3	14.3
tetren	0.1	0.1						1.3	4.6	7.6	10.4	12.7	13.7	14.1	14.1	14.1	14.1
NTA	0.1	0.5			0.8	2.4	3.5	4.5	5.6	7.1	9.0	10.8	12.2	12.4	12.4	12.4	12.4
	0.01	0.1			0.3	1.7	2.8	3.8	4.8	5.9	7.2	8.8	10.2	10.6	10.6	10.6	10.8
EGTA	0.01	0.1					0.3	1.9	3.9	5.9	7.9	9.5	10.2	10.3	10.3	10.3	10.6
trien	0.1	0.1						0.3	2.1	4.5	6.7	8.5	9.7	10.0	10.0	10.0	10.4
Cit	0.1	0.5				0.5	1.5	2.5	3.1	3.4	3.8	4.5	5.5	6.5	7.5	8.5	10.3
SS	0.1	0.1							0.1	0.5	1.5	2.8	4.6	6.4	7.6	7.9	10.2
AA	0.1	0.1						0.4	1.6	3.3	5.1	6.5	6.9	6.9	6.9	7.4	10.2
NH_3	1	0.1								0.2	1.2	3.7	5.3	5.7	5.8	7.2	10.2
	0.1	0.1									0.2	1.0	1.8	2.9	4.9	7.2	10.2
$C_2O_4^{2-}$	0.1	0.5	0.1	0.5	1.0	2.0	3.2	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	4.3	7.2	10.2
Tart	0.1	0.5				0.2	0.8	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	2.2	4.2	7.2	10.2
Cu																	
OH^-		0.1									0.2	0.8	1.7	2.7	3.7	4.7	5.7
tetren	0.1	0.1			2.8	6.3	9.4	12.0	14.8	17.6	20.3	22.3	23.3	23.3	23.3	23.3	23.3
EDTA	0.1	0.5		1.9	4.6	6.8	8.7	10.7	12.5	13.9	15.0	16.0	16.8	17.3	18.0	18.9	19.9
	0.01	0.1		1.5	4.2	6.3	8.2	10.2	12.0	13.4	14.5	15.5	16.3	16.8	17.5	18.4	19.4
CyDTA	0.01	0.1		1.5	4.4	6.9	9.2	11.3	13.1	14.4	15.5	16.5	17.5	18.4	19.1	19.3	19.3
trien	0.1	0.1			0.1	2.6	5.4	8.4	11.3	13.9	16.1	17.9	19.1	19.4	19.4	19.4	19.4
DTPA	0.01	0.1			2.8	5.7	7.8	9.5	11.2	13.2	15.1	16.7	17.8	18.4	18.5	18.5	18.5

续表

金属和配位体	浓度 c/mol·L^{-1}	I/mol·kg^{-1}	pH														
			0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Phen	0.01	0.1	2.1	3.5	5.9	8.8	11.8	13.9	14.8	14.8	14.8	14.8	14.8	14.8	14.8	14.8	14.8
TEA	0.1	0.1					0.1	0.7	1.9	3.7	6.0	8.1	10.1	12.3	15.0	17.9	20.9
EGTA	0.01	0.1		0.1	1.8	3.7	5.1	6.5	8.5	10.5	12.5	14.1	14.9	15.0	15.0	15.0	15.0
SS	0.1	0.1				0.2	1.0	2.0	3.4	5.3	7.3	9.3	11.3	13.1	14.3	14.5	14.5
Cit	0.1	0.5			0.2	0.8	2.9	5.1	6.7	8.0	9.0	10.0	11.0	12.0	13.0	14.0	15.0
NTA	0.1	0.5		0.3	2.6	4.3	5.5	6.5	7.5	8.8	10.5	12.3	13.9	14.1	14.3	15.1	16.1
	0.01	0.1		0.1	2.0	3.7	4.9	5.9	6.8	7.9	9.1	10.6	12.0	12.6	13.4	14.4	15.4
NH_3	1	0.1						0.2	1.2	3.6	7.1	10.6	12.2	12.7	12.7	12.7	12.7
	0.1	0.1							0.2	1.2	3.6	6.7	8.2	8.6	8.6	8.6	8.6
	0.01	0.1								0.2	1.2	3.3	4.5	4.9	4.9	5.1	5.8
AA	0.01	0.1				0.3	1.2	2.8	4.7	6.7	8.5	9.9	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3
$P_2O_7^{4-}$	0.1	1					0.1	1.1	2.8	4.3	5.9	6.8	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
$C_2O_4^{2-}$	0.1	0.5	0.5	1.1	3.1	4.9	6.3	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9
Tart	0.1	1			0.1	1.0	2.5	3.1	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.3	3.8	4.7	5.7
Ac^-	0.1	1					0.3	0.9	1.1	1.1	1.1	1.3	1.8	2.7	3.7	4.7	5.7
Fe(Ⅱ)																	
OH^-		1										0.1	0.6	1.5	2.5	3.5	4.5
DTPA	0.01	0.1				1.6	3.7	5.2	6.8	8.7	10.7	12.6	14.3	15.9	17.0	18.0	19.0
CyDTA	0.01	0.1			0.5	3.4	6.1	8.2	10.0	11.3	12.4	13.4	14.4	15.3	16.0	16.2	16.2
EDTA	0.1	0.5			0.6	2.6	4.6	6.6	8.3	9.7	10.7	11.7	12.5	12.7	12.8	12.8	12.8
	0.01	0.1			0.1	1.8	3.7	5.7	7.5	8.9	10.0	11.0	11.8	12.2	12.3	12.3	12.3
Cit	0.1	0.5					0.5	2.6	4.2	5.5	6.5	7.5	8.5	9.5	10.5	11.5	12.5
NTA	0.1	0.5				0.7	1.7	2.7	3.7	4.7	5.7	6.6	7.4	7.9	8.8	9.8	10.8
	0.01	0.1				0.3	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	5.9	6.7	7.3	8.1	9.1	10.1
tetren	0.1	0.1							1.0	3.9	6.7	9.0	10.0	10.4	10.4	10.4	10.4
trien	0.1	0.1								1.3	3.5	5.3	6.5	6.8	6.8	6.8	6.8
AA	0.01	0.1							0.3	1.1	2.3	3.6	4.0	4.0	4.0	4.1	4.6
Fe(Ⅲ)																	
OH^-		3				0.4	1.8	3.7	5.7	7.7	9.7	11.7	13.7	15.7	17.7	19.7	21.7
TEA	0.1	0.1											24.2	28.2	32.2	36.2	40.2
EDTA	0.1	0.5	3.8	7.0	10.3	13.0	15.2	17.2	18.9	20.4	22.0	24.0	26.4	28.5	30.6	32.6	34.6
	0.01	0.1	3.1	6.2	9.5	12.3	14.5	16.5	18.3	19.8	21.4	23.3	25.7	28.0	30.1	32.1	34.1
CyDTA	0.01	0.1	3.2	7.2	11.1	14.5	17.2	19.3	21.1	22.4	23.5	24.7	26.3	28.1	29.8	31.0	32.0
DTPA	0.01	0.1	0.6	2.5	6.5	10.5	13.8	16.2	18.2	20.2	22.2	23.9	25.2	26.5	27.6	28.6	29.6
SS	0.1	3	0.1	1.2	3.2	5.8	8.0	10.1	12.5	15.4	18.4	21.4	24.4	27.1	28.9	29.2	29.2
NTA	0.1	0.5	0.4	3.2	5.8	8.2	10.3	12.3	14.3	16.3	18.3	20.1	21.5	21.8	22.4	23.3	24.3
	0.01	0.1	0.1	2.5	5.2	7.1	8.9	10.8	12.8	14.8	16.8	18.6	20.1	20.9	21.8	22.8	23.8
$P_2O_7^{4-}$	0.1		0.4	6.0	10.6	13.8	16.0	18.0	19.4	20.0							
Cit	0.1	0.5		0.3	3.0	6.4	9.5	12.0	13.7	15.0	16.0	17.0	18.0	19.0	20.0	21.0	22.0
$C_2O_4^{2-}$	0.1	0.5	2.5	6.0	9.8	12.5	14.6	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	15.9	17.7	19.7	21.7
F^-	0.1	0.5	1.4	3.3	5.7	7.9	8.7	8.9	8.9	8.9	9.8	11.7	13.7	15.7	17.7	19.7	21.7
Ac^-	0.1	0.1			0.2	1.3	3.5	5.2	6.0	7.7	9.7	11.7	13.7	15.7	17.7	19.7	21.7
SCN^-	0.1	0.1	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	3.8	5.7	7.7	9.7	11.7	13.7	15.7	17.7	19.7	21.7
Hg(Ⅱ)																	
OH^-		0.1				0.5	1.9	3.9	5.9	7.9	9.9	11.9	13.9	15.9	17.9	19.9	21.9
CN^-	0.1	0.1	14.3	16.3	18.3	20.3	22.3	24.3	26.4	29.2	32.8	35.9	37.1	37.5	37.5	37.5	37.5
CyDTA	0.01	0.1	1.5	4.5	7.4	9.9	12.3	14.3	16.1	17.4	18.5	19.5	20.7	21.9	23.6	24.8	25.8
I^-	0.1	0.5	25.8	25.8	25.8	25.8	25.8	25.8	25.8	25.8	25.8	25.8	25.8	25.8	25.8	25.8	25.8
EDTA	0.1	0.5	2.4	5.4	8.1	10.2	12.1	14.1	15.8	17.2	18.2	19.5	21.0	22.2	23.3	24.3	25.3
	0.01	0.1	1.5	4.5	7.2	9.4	11.2	13.2	15.0	16.4	17.5	18.8	20.3	21.6	22.7	23.7	24.7
DTPA	0.01	0.1	0.4	4.2	7.9	10.9	13.4	15.6	17.7	19.7	21.6	23.2	24.3	24.9	25.0	25.0	25.0
trien	0.1	0.1	0.6	3.5	6.5	9.4	11.8	14.0	16.3	18.8	21.0	22.8	24.0	24.3	24.3	24.3	24.3
thiourea	0.1	1	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4	22.4
EGTA	0.01	0.1	1.0	3.9	6.6	8.8	10.8	12.8	14.8	16.8	18.8	20.4	21.1	12.2	21.2	21.2	22.0

续表

金属和配位体	浓度 c/mol·L^{-1}	I/mol·kg^{-1}	pH														
			0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
NH_3	1	0.1		0.9	2.7	4.7	6.7	8.7	10.7	12.7	14.9	17.6	19.1	19.4	19.4	20.0	21.9
	0.1	0.1			0.9	2.7	4.7	6.7	8.7	10.7	12.7	14.6	15.7	16.2	17.9	19.9	21.9
	0.01	0.1				0.9	2.7	4.7	6.7	8.7	10.7	12.5	14.0	15.9	17.9	19.9	21.9
Phen	0.01	0.1	5.0	7.0	9.0	11.0	13.0	14.4	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.9	17.9	19.9	21.9
SCN^-	0.1	1.0	16.9	16.9	16.9	16.9	16.9	16.9	16.9	16.9	16.9	16.9	16.9	16.9	17.9	19.9	21.9
In																	
OH^-		3								0.3	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0
La																	
OH^-		3											0.3	1.0	1.9	2.9	3.9
NTA	0.1	0.5			0.5	2.3	4.2	6.1	8.1	10.1	12.1	13.9	15.3	15.5	15.5	15.5	15.5
	0.01	0.1			0.2	1.5	2.9	4.6	6.5	8.5	10.5	12.3	13.7	14.1	14.1	14.1	14.1
$CyDTA^-$	0.01	0.1				1.7	4.2	6.3	8.1	9.4	10.5	11.5	12.5	13.4	14.1	14.3	14.3
EDTA	0.1	0.5			0.8	3.5	5.7	7.7	9.4	10.8	11.8	12.8	13.6	13.8	13.9	13.9	13.9
	0.01	0.1			0.2	2.6	4.8	6.8	8.6	10.0	11.1	12.0	12.9	13.3	13.4	13.4	13.4
AA	0.01	0.1							0.2	1.0	2.5	4.3	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
Mg																	
OH^-		0.1												0.1	0.5	1.3	2.3
CyDTA	0.01	0.1						0.4	2.1	3.4	4.5	5.5	6.5	7.4	8.1	8.3	8.3
DTPA	0.01	0.1						0.3	1.0	2.3	4.0	5.6	6.6	7.2	7.3	7.3	7.3
EDTA	0.1	0.5						0.7	2.4	3.8	4.9	5.8	6.7	7.1	7.2	7.2	7.2
	0.01	0.1						0.4	1.9	3.3	4.4	5.3	6.2	6.6	6.7	6.7	6.7
glycine	0.1	0.1								0.1	1.0	2.6	3.8	4.1	4.1	4.1	4.1
NTA	0.1	0.5						0.1	0.4	1.2	2.2	3.1	3.8	4.0	4.0	4.0	4.0
	0.01	0.1							0.1	0.7	1.6	2.5	3.2	3.4	3.4	3.4	3.4
Cit	0.1	0.5					0.2	0.9	1.5	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.9	2.4
Tart	0.1	0.5				0.1	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.7	1.3	2.3
Mn(Ⅱ)																	
OH^-		0.1											0.1	0.5	1.4	2.4	3.4
EDTA	0.1	0.5			0.5	2.4	4.3	6.3	8.0	9.4	10.4	11.4	12.2	12.4	12.4	12.4	12.4
	0.01	0.1			0.1	1.6	3.5	5.4	7.2	8.6	9.7	10.6	11.5	11.9	12.0	12.0	12.0
tetren	0.1	0.1								1.0	3.6	5.6	6.5	6.6	6.6	6.6	6.6
NTA	0.1	0.5				0.1	0.5	1.3	2.3	3.3	4.3	5.2	5.9	6.0	6.0	6.0	6.0
	0.01	0.1					0.2	0.7	1.6	2.6	3.6	4.5	5.2	5.4	5.4	5.4	5.4
AA	0.1	0.1							0.3	1.3	2.9	4.2	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6
En	0.1	0.1									0.1	1.0	2.2	2.8	3.1	3.2	3.5
$C_2O_4^{2-}$	0.1	0.5			0.2	0.6	1.8	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.6	3.4
Cit	0.1	0.5				0.1	0.7	1.5	2.1	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.7	3.4
Ni																	
OH^-		0.1										0.1	0.7	1.6			
CN^-	0.1	0.1				2.5	6.5	10.5	14.5	18.5	22.5	25.7	26.9	27.3	27.3	27.3	27.3
Phen	0.01	0.1	3.4	6.3	9.3	12.3	15.3	17.4	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3	18.3
DTPA	0.01	0.1		0.1	2.9	5.8	7.9	9.4	10.7	12.7	14.6	16.2	17.3	17.9	18.0	18.0	18.0
trien	0.1	0.1					0.3	2.3	4.9	7.5	10.8	14.2	16.6	17.4	17.4	17.4	17.4
EDTA	0.1	0.5	0.1	2.4	5.1	7.1	9.0	10.9	12.6	14.0	15.0	16.0	16.8	17.0	17.1	17.1	17.1
	0.01	0.1		1.5	4.2	6.3	8.1	10.0	11.8	13.2	14.3	15.3	16.1	16.5	16.6	16.6	16.6
tetren	0.1	0.1					0.3	3.8	7.1	10.1	12.9	15.2	16.2	16.6	16.6	16.6	16.6
NTA	0.1	0.5			1.4	3.1	4.2	5.2	6.5	8.2	10.2	12.0	13.4	13.6	13.6	13.6	13.6
	0.01	0.1			0.7	2.4	3.5	4.5	5.5	6.7	8.3	10.0	11.4	11.8	11.8	11.8	11.8
Cit	0.1	0.5			0.2	0.5	1.7	2.9	3.6	4.4	5.3	6.3	7.3	8.3	9.3	10.3	11.3
EGTA	0.01	0.1				0.5	1.5	2.5	3.8	5.5	7.5	9.1	9.9	10.0	10.0	10.0	10.0
TEA	0.1	0.1							0.3	0.9	1.6	2.2	3.0	4.0	5.1	6.7	9.0
AA	0.1	0.1					0.2	0.9	2.3	4.3	6.4	8.4	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9
NH_3	1	0.1							0.1	0.6	2.8	6.3	8.3	8.8	8.8	8.8	8.8
	0.1	0.1								0.1	0.6	2.5	3.8	4.5	4.5	4.5	4.5

续表

金属和配位体	浓度 c/mol·L^{-1}	I/mol·kg^{-1}	pH 0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	0.01	0.1									0.1	0.5	1.3	1.8			
SS	0.1	0.1							0.2	0.8	1.8	3.2	5.0	6.8	8.0	8.0	8.0
$C_2O_4^{2-}$	0.1	1		0.2	1.6	3.3	4.9	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7
Ac^-	0.1	1						0.1	0.2	0.2	0.2	0.3	0.7	1.6			
Pb																	
OH^-		0.1								0.1	0.5	1.4	2.7	4.7	7.4	10.4	13.4
CyDTA	0.01	0.1		0.1	2.6	5.2	7.6	9.7	11.5	12.8	13.9	14.9	15.9	16.8	17.5	17.7	17.7
TEA	0.1	0.1									3.0	4.5	7.0	10.0	13.9	17.5	
DTPA	0.01	0.1			0.8	3.6	5.8	7.6	9.6	11.6	13.5	15.1	16.2	16.8	16.9	16.9	16.9
EDTA	0.1	0.5		1.4	4.2	6.3	8.2	10.2	12.0	12.4	14.4	15.4	16.2	16.4	16.5	16.5	16.5
	0.01	0.1		0.6	3.3	5.5	7.4	9.4	11.2	12.6	13.7	14.7	15.5	15.9	16.0	16.0	16.0
EGTA	0.01	0.1				0.5	1.8	3.0	4.6	6.5	8.5	10.1	10.9	11.0	11.0	11.1	13.4
NTA	0.1	0.5		0.1	1.9	3.6	4.7	5.7	6.7	7.7	8.7	9.6	10.3	10.4	10.4	10.7	13.4
	0.01	0.1			1.1	3.9	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	8.9	9.6	9.8	9.8	10.5	13.4
Cit	0.1	0.5			1.0	2.6	3.7	4.2	4.2	4.2	4.2	4.5	5.3	6.3	7.7	10.4	13.4
Tart	0.1	0.5			0.2	1.4	2.4	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	3.0	4.7	7.4	10.4	13.4
Ac^-	0.1	0.5				0.1	0.6	1.2	1.5	1.5	1.5	1.8	2.7	4.7	7.4	10.4	13.4
Sc																	
OH^-		1					0.1	0.6	2.2	4.2	6.2	8.2	10.2	12.2	14.2	16.2	18.2
Sr																	
OH^-		0.1														0.1	0.6
DTPA	0.01	0.1							0.6	2.4	4.3	5.9	7.0	7.6	7.7	7.7	7.7
EDTA	0.1	0.5					0.1	1.0	2.6	4.0	5.0	6.0	6.8	7.0	7.1	7.1	7.1
	0.01	0.1						0.3	1.8	3.2	4.3	5.2	6.1	6.5	6.6	6.6	6.6
EGTA	0.01	0.1							0.4	2.1	4.1	5.7	6.4	6.5	6.5	6.5	6.5
NTA	0.1	0.5							0.3	1.0	1.9	2.8	3.5	3.6	3.6	3.6	3.6
	0.01	0.1							0.1	0.4	1.2	2.1	2.8	3.0	3.0	3.0	3.0
Cit	0.1	0.5					0.1	0.9	1.5	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
Tart	0.1	0.5					0.3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6
Th																	
OH^-		1					0.2	0.8	1.7	2.7	3.7	4.7	5.7	6.7	7.7	8.7	9.7
EDTA	0.1	0.5	0.5	4.3	8.0	10.8	13.0	15.0	16.7	18.5	20.2	22.2	24.0	25.2	26.3	27.3	28.3
	0.01	0.1	0.2	3.8	7.5	10.4	12.6	14.6	16.4	18.1	19.9	21.8	23.7	25.1	26.2	27.2	28.2
$C_2O_4^{2-}$	0.1	0.5	0.1	6.5	12.1	15.7	18.5	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7
AA	0.01	0.1			0.1	0.7	1.9	3.7	6.2	9.9	13.5	16.3	17.1	17.1	17.1	17.1	17.1
F^-	0.1	0.5	6.0	8.9	11.7	14.1	14.9	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
Zn																	
OH^-		0.1										0.2	2.4	5.4	8.5	11.8	15.5
CyDTA	0.01	0.1			1.6	4.2	6.6	8.7	10.5	11.8	12.9	13.9	14.9	15.8	16.5	16.7	16.7
DTPA	0.01	0.1			1.0	3.8	5.9	7.4	8.9	10.7	12.6	14.2	15.3	15.9	16.0	16.0	16.1
EDTA	0.1	0.5		0.3	2.8	4.9	6.8	8.8	10.5	11.9	12.9	13.9	14.7	14.9	15.0	15.0	15.6
	0.01	0.1		0.1	1.9	4.0	6.0	7.9	9.7	11.1	12.2	13.2	14.0	14.4	14.5	14.5	15.5
tetren	0.1	0.1						1.6	4.9	7.9	10.7	13.0	14.0	14.4	14.4	14.4	15.5
CN^-	0.1	0.1							0.1	3.5	7.5	10.7	12.3	12.7	12.7	12.8	15.5
trien	0.1	0.1						0.6	3.1	5.6	7.8	9.6	10.8	11.1	11.1	11.9	15.5
EGTA	0.01	0.1					0.5	2.4	4.4	6.4	8.4	10.0	10.7	10.8	10.8	11.9	15.5
NTA	0.1	0.5			0.7	2.3	3.4	4.4	5.4	6.4	7.4	8.3	9.0	9.1	9.2	11.8	15.5
	0.01	0.1			0.2	1.6	2.7	3.7	4.7	5.7	6.7	7.6	8.3	8.5	8.8	11.8	15.5
Cit	0.1	0.5				0.3	1.4	2.6	3.2	3.5	3.8	4.4	5.4	6.4	8.5	11.8	15.5
NH_3	1	0.1								0.4	3.6	7.1	8.7	9.1	9.2	11.8	15.5
	0.1	0.1									0.4	3.2	4.7	5.6	8.5	11.8	15.5
AA	0.01	0.1							0.2	1.1	2.5	3.8	4.2	5.4	8.5	11.8	15.5
En	0.01	0.1							0.2	0.8	2.3	4.2	5.7	6.3	8.5	11.8	15.5
$C_2O_4^{2-}$	0.1	0.5	0.1	0.6	1.2	2.1	3.4	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	5.4	8.5	11.8	15.5
Tart	0.1	0.5			0.2	1.4	2.4	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	5.4	8.5	11.8	15.5
Ac^-	0.1	0.1					0.1	0.5	0.6	0.6	0.6	0.7	2.4	5.4	8.5	11.8	15.5

三、在不同 pH 值时 EDTA 各种离解形式的质量分数

表 12-4　在不同 pH 值时 EDTA 各种离解形式的质量分数

w/% 存在形式 pH	H_6Y^{2+}	H_5Y^+	H_4Y	H_3Y^-	H_2Y^{2-}	HY^{3-}	Y
0	88.57	11.15	0.28	—	—	—	—
0.9(=pK_1)	45.13	45.13	9.00	0.72	0.01	—	—
1	38.35	48.28	12.13	1.21	0.03	—	—
1.6(=pK_2)	7.58	38.00	38.00	15.13	1.29	—	—
2(=pK_3)	1.20	15.06	37.83	37.83	8.09	—	—
2.67(=pK_4)	0.01	0.82	9.58	44.79	44.79	0.01	—
3	—	0.12	3.08	30.83	65.92	0.05	—
4	—	—	0.04	4.44	94.86	0.66	—
5	—	—	—	0.44	93.12	6.44	—
6.16(=pK_5)	—	—	—	0.02	49.99	49.99	—
7	—	—	—	—	12.62	87.33	0.05
8	—	—	—	—	1.42	98.04	0.54
9	—	—	—	—	0.14	94.66	5.20
10.26(=pK_6)	—	—	—	—	—	50.00	50.00
11	—	—	—	—	—	15.40	84.60
12	—	—	—	—	—	1.79	98.21
13	—	—	—	—	—	0.18	99.82

四、EDTA 在水中的溶解度

表 12-5　各种温度下 EDTA 在水中的溶解度

温度/℃	$Na_2H_2Y\cdot 2H_2O$ g/100g 溶液	饱和溶液的密度 ρ/g·ml^{-1}	温度/℃	$Na_2H_2Y\cdot 2H_2O$ g/100g 溶液	饱和溶液的密度 ρ/g·ml^{-1}
98.0	27.0	1.09	50.0	15.5	1.07
90.0	24.3	1.09	40.0	14.2	1.06
80.0	22.2	1.08	30.0	12.8	1.06
70.0	20.0	1.08	21.0	11.1	1.05
60.0	17.0	1.07	0.5	10.6	1.05

第二节　络合滴定指示剂

一、指　示　剂

表 12-6 所收载的指示剂，大约收到 1995 年为止，共 338 种（包括个别无机指示剂），考虑到一种指示剂往往有多种名称，所以排列顺序按碳、氢等数目的大小为序（钠盐都以其酸式计算氢的数目）。在试剂一栏中，除按有机化合物的系统命名外，还尽可能地收集了俗名和商品名称等。

表 12-6　络合滴定指示剂

编号	化学式及名称	结　构　式	EDTA 直接滴定的主要条件和终点颜色变化
1	KI 碘化钾	KI	Bi^{3+}：pH=1.5～2，硝酸，丙酮，黄→无色或 pH=4～5.5，乙酸盐缓冲液，丙酮，黄→无色
2	CH_4N_2S (NH_4SCN) 硫氰酸铵	NH_4SCN	Fe^{3+}：pH=2～3，红→无色； Co^{3+}：pH=7～8，35%丙酮，蓝→无色 Th^{4+}：pH=2～3，60℃，红→无色

续表

编号	化学式及名称	结构式	EDTA 直接滴定的主要条件和终点颜色变化
3	CH_4N_2S 硫　脲	$S{=}C(NH_2)_2$	Bi^{3+};pH=1.5～2,黄→无色
4	$C_2H_4O_2S$ 巯基乙酸	$HSCH_2COOH$	Cu^{2+};pH=5～9,紫→蓝 Re^{3+};pH5.9,铜-巯基乙酸作指示剂,紫→蓝
5	$C_4H_3N_3O_4$ 5-羟基亚胺巴比土酸,紫尿酸	O; HN, NH; O, O; NOH	Cu^{2+};pH=5～8,乙酸盐缓冲液,橙→紫
6	$C_4H_4N_4O_3$ 6-氨基-5-亚硝基尿嘧啶;4-氨基-5-亚硝基-2,6-二羟基嘧啶	HO, N, OH; N; ON; NH_2	Fe^{2+};pH=5.5～7.0,蓝→无色
7	C_5H_5NOS 2-巯基-3-羟基吡啶	OH; N, SH	Fe^{3+};pH=1.5～4.5,紫→蓝或绿
8	$C_5H_5NO_2$ 2,3-二羟基吡啶	OH; N, OH	Fe^{3+};pH=2～4.5,紫红→黄
9	$C_5H_8O_2$ 乙酰丙酮	$CH_3CCH_2CCH_3$ (两个 C 上各连 ‖O)	Fe^{3+};pH=1.8～3,乙酸盐,温热,淡红紫→无色
10	$C_6H_2O_6$ 玫棕酸(钠盐);5,6-二羟基-5-环己烯-1,2,3,4-四酮(二钠盐);玫瑰红酸钠	HO, O, O; HO, O, O	Ba^{2+};Sr^{2+},pH9.5,氨缓冲液,碱性蓝作屏蔽,蓝紫→黄
11	$C_6H_5NO_2$ 邻亚硝基苯酚	OH; NO	Cu^{2+};pH=4～7,乙酸盐缓冲液,黄→淡绿 Ni^{2+};pH=4～7,乙酸盐缓冲液,红→淡绿
12	$C_6H_6N_2O$ α-吡啶甲醛肟	N; —CH═NOH	Fe^{2+};pH5,50～70℃,微黄绿→粉红
13	$C_6H_6O_4$ 5-羟基-2-羟基甲基-4-呋喃酮;曲酸	O, CH_2OH; HO; O	Fe^{3+};pH2,氯乙酸,亚甲蓝屏蔽,红→绿
14	$C_6H_6O_8S_2$ 邻苯二酚-3,5-二磺酸(二钠盐);钛铁试剂	OH, OH; HO_3S, SO_3H	Fe^{3+};pH=2～3,乙酸盐,温热,蓝绿→黄或无色

续表

编号	化学式及名称	结构式	EDTA 直接滴定的主要条件和终点颜色变化
15	$C_6H_{10}O_3$ 乙酰乙酸乙酯	$CH_3C(=O)CH_2COOCH_2CH_3$	Fe^{3+}:pH=1.1～2.1,淡红紫→亮黄消失或无色
16	$C_6H_{12}N_2O_2S_2$ *N*,*N*′-双(2-羟基乙基)-二硫代草酰胺;HEDO	$S{=}CNHCH_2CH_2OH$ $S{=}CNHCH_2CH_2OH$	Cu^{2+}:pH<2,75%丙酮,绿→蓝 Ni^{2+}:$Ni^{2+}+Cu^{2+}$,氨缓冲液,深红→亮紫
17	$C_7H_4N_2O_7$ 3,5-二硝基水杨酸	NO_2, O_2N, OH, COOH	Fe^{3+}:pH=1.8～3.0,红→无色
18	$C_7H_5NO_4$ 亚硝基水杨酸	COOH, NO, OH	Cu^{2+}:pH=4～5,乙酸盐缓冲液,加热,冷却,酒红或橙红→蓝绿 Ni^{2+}:pH=5～5.3,乙酸盐缓冲液,加热,冷却,橙红→绿黄
19	$C_7H_5NO_7S$ 亚硝基-5-磺基水杨酸	COOH, OH, HO_3S, NO	Cu^{2+}:pH=4～5,乙酸盐缓冲液,加热,冷却,酒红或橙红→蓝绿 Ni^{2+}:pH=5～5.3,乙酸盐缓冲液,加热,冷却,橙红→黄
20	$C_7H_6O_2$ 环庚三烯醇酮;草酚酮	O, OH	Co^{2+}:pH=5.0～8.5,氯仿萃取,络合物黄色(萃取指示剂)
21	$C_7H_6O_2$ 水杨醛	CHO, OH	Fe^{3+}:pH=0.8～4.0,紫→黄
22	$C_7H_6O_2S$ 2-巯基苯甲酸;MBA	COOH, SH	Fe^{3+}:pH=6.4～7.4,蓝→亮黄
23	$C_7H_6O_3$ 水杨酸;柳酸	COOH, OH	Fe^{3+}:pH=1.8～3,乙酸盐,温热,红→无色或黄 Ti^{4+}:pH=2～3,乙酸盐,H_2O_2,Fe^{3+},紫→无色
24	$C_7H_6O_5$ 2,3,4-三羟基苯甲酸	HO, OH, OH, COOH	Ca^{2+}:pH12,紫→黄
25	$C_7H_6O_5$ 2,4,6-三羟基苯甲酸	OH, COOH, HO, OH	Fe^{3+}:pH=2～3,红→无色
26	$C_7H_6O_5$ 连苯三酚羧酸	COOH, HO, OH, OH	Ca^{2+}:pH12,紫→黄
27	$C_7H_6O_6S$ 磺基水杨酸	COOH, OH, SO_3H	Fe^{3+}:pH=1.5～3,乙酸盐,温热,红紫→无色 Tl^{3+}:pH2.6,加 Fe^{3+},紫蓝→无色

续表

编号	化学式及名称	结构式	EDTA 直接滴定的主要条件和终点颜色变化
28	$C_7H_7NO_2$ 水杨醛肟	OH CH═NOH	Fe^{3+};pH=0.8～4.0,紫→黄
29	$C_7H_7NO_2$ 水杨酰胺;邻羟基苯甲酰胺	OH $CONH_2$	Fe^{3+};pH=0.8～4.0,紫→亮黄
30	$C_7H_7NO_3$ β-间二羟基苯甲酰胺	HO—⟨苯环⟩—$CONH_2$ OH	Fe^{3+};pH=0.8～4.0,紫→亮黄
31	C_7H_9NO 邻茴香胺;邻氨基苯甲醚;邻甲氧基苯胺	NH_2 OCH_3	Hg^{2+};pH4,红橙→无色
32	C_7H_9NO 对茴香胺;对氨基苯甲醚;对甲氧基苯胺	NH_2 OCH_3	Fe^{3+};pH1.4,紫→黄
33	$C_8H_5N_5O_6$ 红紫酸	OH O H O═⟨NH—NH⟩—N═⟨N—N⟩═O O O H	见红紫酸铵 $C_8H_8N_6O_6$
34	$C_8H_8N_3O_2$ 5-氨基-2,3-二氢-1,4-酞嗪二酮;鲁米诺	O NH NH NH_2 O	Cu^{2+};氨性介质,→荧光消失
35	$C_8H_8O_3$ 邻甲基水杨酸;2-羟基-3-甲基苯甲酸	COOH OH CH_3	Fe^{3+};pH=2～4.2,(35～55)℃,蓝紫→无色或淡黄
36	$C_8H_8O_3$ 2-羟基-5-甲基苯甲酸;对甲基水杨酸	COOH OH H_3C	Fe^{3+}; pH = 1.4 ～ 4.4, (30 ～ 60)℃,蓝紫→无色或黄
37	$C_8H_8O_4S_2$ 4-(巯基乙酰基)苯磺酸(钠盐)	$HSCH_2CO$—⟨苯环⟩—SO_3H	Ni^{2+};pH=5.8～7.7
38	$C_8H_8N_4O_5$ 1-(2,4-二硝基苯)-2-乙酰肼;乙酸-2,4-二硝基苯酰肼	O_2N—⟨苯环⟩—$NHNHCOCH_3$ NO_2	Cu^+,Cu^{2+},弱碱性

续表

编号	化学式及名称	结构式	EDTA 直接滴定的主要条件和终点颜色变化
39	$C_8H_8N_6O_6$ 红紫酸铵；氨基紫色酸；骨螺紫		Ca^{2+}：pH12，氢氧化钠，红→紫 Cu^{2+}：pH4，乙酸盐，橙→红或pH=7～8，氨，黄→紫 Co^{2+}：pH=8～10，氨，黄→紫 Mn^{2+}：pH10，氨，橙→红 Ni^{2+}：pH=8.5～11.5，氨，黄→紫 Sc^{3+}：pH2.6，盐酸，黄→紫 Th^{4+}：pH2.5，黄→粉红 Zn^{2+}：pH=8～9，氨，粉红→紫或pH>11.5，一乙醇胺，粉红→紫
40	$C_8H_9N_3O_2$ 水杨醛缩氨基脲		Fe^{3+}：pH5，深绿→黄
41	$C_8H_{14}N_4S_2$ 1,6-二烯丙基-2,5-二硫代联二脲	NHCSNHCH₂CH═CH₂ | NHCSNHCH₂CH═CH₂	Bi^{3+}：pH=1.5～2，硝酸，33%丙酮，橙→无色
42	$C_9H_5NO_4$ 4-羟基-3-亚硝基苯并邻吡喃酮		Fe^{3+}：pH2
43	$C_9H_5N_3OSCl_2$ 2,4-二氯-6-(2-噻唑偶氮)苯酚		Hg^{2+}：pH=3.8～5，紫→橙
44	$C_9H_6INO_4S$ 8-羟基-7-碘-5-磺酸喹啉；高铁试剂		Fe^{3+}：pH=2～3，绿→无色或黄→绿 V^{4+}：pH=4.5～5.5，微黄绿
45	$C_9H_6ClN_3OS$ 4-氯-2-(2-噻唑偶氮)苯酚		Hg^{2+}：pH=6.7～8.7，深蓝→紫微橙
46	C_9H_7NO 8-羟基喹啉		Cd^{2+}：pH=8.5～10，(35～70)%1,4-二氧六环或乙醇 Fe^{3+}：pH=2～4，(35～70)%1,4-二氧六环或乙醇，暗绿→黄或无色 Ga^{3+}：pH=2.5～3.5，$NH_2OH\cdot HCl$，→紫外荧光熄灭
47	$C_9H_7NO_4S$ 8-羟基喹啉-5-磺酸(钠盐)		Zn^{2+}：pH=9～10，→金黄紫外荧光出现

续表

编号	化学式及名称	结　构　式	EDTA 直接滴定的主要条件和终点颜色变化
48	$C_9H_7N_3O_2S$ 4-(2-噻唑偶氮)间苯二酚,TAR	HO; S; N; —N═N—; OH	Cu^{2+}:pH=4～7,乙酸盐或吡啶缓冲液,红→黄 Co^{2+},Ni^{2+}:pH=4～7,乙酸盐或吡啶缓冲液,红→黄 Pb^{2+},Zn^{2+},Cd^{2+}:吡啶缓冲液,粉红→黄 Re^{3+},Tl^{3+}:pH=1.2～5.5,红→黄
49	$C_9H_9NO_2$ 肉桂羟肟酸	CH═CHCONHOH	Fe^{3+}:pH=1～1.4,盐酸(40～50)℃,紫→亮黄
50	$C_9H_{10}N_2O_2$ 水杨醛乙酰腙,水杨叉乙酰肼	OH; CH═NNHCOCH$_3$	Zn^{2+}:pH5.1,乙酸盐缓冲液,→蓝紫外荧光熄灭
51	$C_{10}H_6N_2O_8$ α-萘酚黄;2,4-二硝基-7-磺基-萘酚(二钠盐)	HO$_3$S; OH; NO$_2$; NO$_2$	Ca^{2+}:pH>12,与酸性铬暗绿$C_{16}H_{12}N_4O_{10}S_2$混合使用,橙褐→绿
52	$C_{10}H_6N_2O_{10}S_2$ 2,7-二亚硝基变色酸	ON; OH OH; NO; HO$_3$S; SO$_3$H	Th^{4+}:pH=2.2～3.5,乙酸盐,紫蓝→红 Cu^{2+}:pH=5.8～6.4,乙酸盐,紫→无色
53	$C_{10}H_7NO_2$ 1-亚硝基-2-萘酚	NO; OH	Cu^{2+}:pH=4～7,黄→淡绿
54	$C_{10}H_7NO_2$ 2-亚硝基-1-萘酚	OH; NO	Cu^{2+}:pH=4～7,黄→淡绿
55	$C_{10}H_7NO_8S_2$ 亚硝基R盐;1-亚硝基-2-萘酚-3,6-二磺酸(二钠盐)	NO; OH; HO$_3$S; SO$_3$H	Cu^{2+}:pH=4～7,黄→淡绿 Ni^{2+}:pH=5～5.3,乙酸盐缓冲液,黄→淡绿
56	$C_{10}H_7NO_9S_2$ 2-亚硝基变色酸;MNCA	OH OH; NO; HO$_3$S; SO$_3$H	Cu^{2+}:pH=7～8,氨,紫→橙或pH=5.8～6.4,乙酸盐,紫→绿或黄
57	$C_{10}H_7ClN_4O_7S$ 荧光镁试剂	HO$_3$S; OH; HO; —N═N—; NH; NH; O; O; Cl	Mg^{2+}:pH=10～10.2,荧光出现
58	$C_{10}H_8O_2$ 2,3-二羟基萘	OH; OH	Fe^{3+}:pH=4.8～5.7,紫→无色
59	$C_{10}H_9NO_7S_2$ 2R酸;7-氨基-1-羟基-3,6-二磺酸萘	OH; NH$_2$; HO$_3$S; SO$_3$H	Os:pH11,(25～30)℃,深红→黄

续表

编号	化学式及名称	结　构　式	EDTA 直接滴定的主要条件和终点颜色变化
60	$C_{10}H_9N_3OS$ 2-(2-噻唑偶氮)-4-甲酚;TAC	HO S N —N=N— CH_3	Hg^{2+}:pH=7～8.3,蓝→黄或红 Cu^{2+}:pH=4～7,乙酸盐缓冲液或吡啶缓冲液,蓝绿→黄。或 pH12,淡紫→淡黄 Co^{2+}:pH=4～7,乙酸盐或吡啶缓冲液,烟色→黄 Ni^{2+}:pH=4～7,乙酸盐或吡啶缓冲液,蓝绿→黄
61	$C_{10}H_9N_3O_2S$ 5-甲基-4-(2-噻唑偶氮)间苯二酚;TAO	HO S N —N=N— OH H_3C	Cu^{2+}:pH=4～7,乙酸盐或吡啶缓冲液,红→黄 Co^{2+},Ni^{2+}:同 Cu^{2+} Zn^{2+}:pH6,吡啶缓冲液,烟色→黄 Pb^{2+}:条件同 Zn^{2+},蓝绿→黄
62	$C_{10}H_9N_3O_2S$ 5-甲氧基-2-(2-噻唑偶氮)苯酚;TAMR	HO S N —N=N— OCH_3	Cu^{2+}:pH6.0,红→亮黄 Co^{2+}:pH6.0,(60～70)℃,红→黄 Ni^{2+}:pH6.0,(50～60)℃,红→黄 Bi^{3+},Ti^{3+}:pH=1.5～2.0,绿→黄橙 Pb^{2+},Cd^{2+},Zn^{2+},Hg^{2+}:pH6.0,蓝绿→黄或黄橙
63	$C_{10}H_9N_3O_2S$ 4-甲氧基-2-(2-噻唑偶氮)苯酚	HO S N —N=N— OCH_3	Hg^{2+},Pb^{2+},Cd^{2+},Zn^{2+}:pH6.0,蓝绿→黄或黄橙 Cu^{2+},In^{3+}:pH4.5,蓝绿→黄 Co^{2+}:pH6.0,(60～70)℃,蓝紫→淡黄橙 Ni^{2+}:pH6.0,(50～60)℃,蓝紫→淡黄橙 Bi^{3+},Ti^{3+}:pH=1.5～2.0,绿→黄橙
64	$C_{10}H_{10}N_4O$ 2-(2-咪唑偶氮)-4-甲酚	HO NH N —N=N— CH_3	Ni^{2+}:pH=5～8,红紫→黄 Cu^{2+}:pH=4～7,蓝紫→黄
65	$C_{10}H_{11}NO_3$ 苯丙酰羟肟酸	CH_2CH_2COC=NOH OH	Fe^{3+}:pH<1.6,紫→淡黄
66	$C_{11}H_8O_3$ 3-羟基-2-萘甲酸(钠盐),3-HNA-2	COOH OH	Fe^{3+}:pH=2～4.4,蓝→黄
67	$C_{11}H_8O_3$ 1-羟基-2-萘甲酸,1-HNA-2	OH COOH	Fe^{3+}:pH=2～3,蓝→黄
68	$C_{11}H_8ClN_3O_5S$ 4-(2,3-二羟基-5-氯-4-偶氮吡啶)苯磺酸	HO　OH HO_3S— —N=N— N Cl	Zn^{2+}:pH=3.5～6.0,乙酸盐缓冲液,紫→黄 Cd^{2+}:pH=6.5～10,氨缓冲液,红→黄 Hg^{2+}:pH=6.5～10,氨缓冲液,紫→橙

续表

编号	化学式及名称	结构式	EDTA 直接滴定的主要条件和终点颜色变化
69	$C_{11}H_9N_3O_2$ 4-(2-吡啶偶氮)间苯二酚，PAR		Bi^{3+}：pH=1～2，硝酸，红→黄 Cd^{2+}：pH=8～11，六次甲基四胺，氨缓冲液，红→黄 Cu^{2+}：pH=5～11，六次甲基四胺，氨缓冲液，红→黄或绿 Hg^{2+}：pH=3～6，六次甲基四胺，红→黄 In^{3+}：pH2.5，乙酸，热，红→黄 Mn^{2+}：pH9，氨缓冲液，VC，红→黄 Ni^{2+}：pH5，乙酸盐缓冲液，热，红→黄 Pb^{2+}：pH=5～9，六次甲基四胺，氨缓冲液，红→黄 Re^{3+}：pH6，六次甲基四胺，红→黄 Th^{4+}：pH=2.3～2.8，红→黄
70	$C_{11}H_9N_3O_5S$ 4-(2,3-二羟基吡啶偶氮)苯磺酸		Zn^{2+}：pH=8.0～10.5，氨缓冲液，红→黄 Cd^{2+}：pH=8.0～10.5，氨缓冲液，红→黄 Hg^{2+}：pH=8.0～10.0，氨缓冲液，紫→橙
71	$C_{11}H_{10}N_4O_4$ 4-(2-氨基-3-羟基-4-吡啶偶氮)苯磺酸		Zn^{2+}，Cd^{2+}：pH=8～10，氨缓冲液，红→黄 Hg^{2+}：同上条件，粉红→橙
72	$C_{11}H_{11}N_3O_2S$ 4-甲氧基-2-(4-甲基-2-噻唑偶氮)苯酚；MTAHA		Cu^{2+}：pH=5～7，绿→紫 Zn^{2+}：pH9，蓝→紫
73	$C_{11}H_{10}ClN_5$ 4-[(5-氯-2-吡啶)偶氮]-1,3-二氨基苯；5-Cl-PADAB		Cu：pH5.0，终点红→黄(Cu 多时，由紫红→黄绿)优于 PAN
74	$C_{11}H_{12}N_4O$ 2-(4,5-二甲基-2-咪唑偶氮)苯酚；2-MiAP		Ni^{2+}：pH=5～8，红紫→黄 Cu^{2+}：pH=4～7，蓝紫→黄
75	$C_{11}H_{12}N_4OS$ 5-二甲基氨基-2-(2-噻唑偶氮)苯酚；TAM		Co^{2+}，Cu^{2+}，Ni^{2+}：pH=4～7，乙酸盐或吡啶缓冲液，红紫→粉红 Zn^{2+}：pH6.0，吡啶缓冲液，烟色→黄 Pb^{2+}：pH6，吡啶缓冲液，蓝绿→黄
76	$C_{12}H_7NO_5$ 1,7,9-三羟基吩噁嗪-3-酮；phlorein		Bi^{3+}：pH=2～3，玫瑰红→黄 Pb^{2+}：pH=4～5，红紫→深黄 Th^{4+}：pH=2.5～3，玫瑰→黄 In^{3+}：pH=3～4，红→黄 RE^{3+}：pH5.5，红紫→橙

续表

编号	化学式及名称	结　构　式	EDTA 直接滴定的主要条件和终点颜色变化
77	$C_{12}H_9ClN_2O_6S$ 荧光镓试剂，5-氯-3-(2,4-二羟基苯偶氮)-2-萘氢苯磺酸	OH OH SO₃H HO N=N Cl	Ca^{2+}：pH12，→黄绿色荧光消失 Ni^{2+}：pH4，乙酸盐缓冲液，热溶液，粉红→黄
78	$C_{12}H_9N_3O_4$ 4-(4-硝基苯偶氮)-2-羟基苯酚；DHNAB	O₂N N=N OH OH	Bi^{3+}：0.1mol·L⁻¹硝酸，红→黄 Cu^{2+}：pH13，红→蓝 Th^{4+}：硝酸性，红→黄 Zr^{4+}：(1.5～2.2)mol·L⁻¹盐酸，加热，红→黄
79	$C_{12}H_{10}N_2O_2$ 1-(2-羟基苯偶氮)-2-羟基苯；DHAB	OH HO N=N	Mg^{2+}：pH10，黄→紫
80	$C_{12}H_{10}N_2O_3$ 4-(2-羟基苯偶氮)间苯二酚；HBR	OH HO N=N OH	Ca^{2+}，Mg^{2+}：pH10，氨缓冲液，黄→红
81	$C_{12}H_{10}N_2O_5S$ 4-(3,4-二羟基苯偶氮)苯磺酸；DHSAB，SAB	HO HO N=N SO₃H	Th^{4+}：硝酸性，红→黄 Bi^{4+}：0.1mol·L⁻¹硝酸，红→黄
82	$C_{12}H_{10}N_2O_{10}S_2$ 4-(2,3,4-三羟基苯偶氮)-2,6-二磺酸苯酚；铬红棕 5RD	HO OH SO₃H HO N=N OH SO₃H	Th^{4+}：pH=2.5～3.5，乙酸盐缓冲液，酒红→黄
83	$C_{12}H_{10}ClN_3S$ 7-氨基-3-亚氨基-3H-吩噻嗪(盐酸盐)；劳氏紫；硫堇	N H₂N S + NH₂Cl⁻	Al^{3+}，Fe^{3+}，Te^{2+}，Hg^{2+}，Pb^{2+}：pH4.6，乙酸缓冲液，氮气氛，用钨丝灯照射，→颜色消失
84	$C_{12}H_{11}N_3O$ 2-(2-吡啶偶氮)-4-甲酚；PAC	CH₃ N N=N HO	Pb^{2+}：pH=3～4，蓝→黄 Bi^{3+}：pH=1.0～2.5，紫→黄 Cd^{2+}：pH=6.5～9，紫→橙 Hg^{2+}：pH=3～3.5，蓝灰→黄 In^{3+}：pH=3.5～5.0，紫→黄 Mn^{2+}：pH=5.5～8.5，蓝→黄 Ni^{2+}：pH=4.5～6.5，70℃，紫→黄 Sc^{3+}：pH=2.5～5.0，蓝→黄 Zn^{2+}：pH=6.5～9.0，紫→橙
85	$C_{12}H_{11}N_3O_2$ 5-甲基-4-(2-吡啶偶氮)间苯二酚；PAO	HO N N=N OH CH₃	Cu^{2+}：pH2.7，一氯乙酸缓冲液，红→黄
86	$C_{12}H_{11}N_3O_2$ 4-(6-甲基-2-吡啶偶氮)间苯二酚	HO N N=N OH CH₃	Tl^{3+}：pH=1～2.3，红→黄 Bi^{3+}：pH=1.5～2.5，红→黄
87	$C_{12}H_{11}N_3O_4S$ 3-羟基-3-苯基-1-(苯基-4-磺基)三氮烯，HSPPT	N—N=N SO₃H OH	Fe^{3+}：pH=0.5～2.5，微蓝黑→亮柠檬黄

续表

编号	化学式及名称	结　构　式	EDTA 直接滴定的主要条件和终点颜色变化
88	$C_{12}H_{11}Br_2N_5$ 5-[(3,5-二溴-2-吡啶)偶氮]-2,4-二氨基甲苯;5-Br_2-PADAT	Br Br CH_3 N —N═N— NH_2 NH_2	Co^{2+},Ni^{2+},Fe^{2+},Cu^{2+}:形成紫红色络合物,终点由紫红→黄对 Pd^{2+} 有封闭现象
89	$C_{12}H_{12}BrN_5$ 5-[5-溴-2-吡啶偶氮]-2,4-二氨基甲苯;5-Br-PADAT	Br CH_3 N —N═N— NH_2 NH_2	Cu^{2+}:pH=3～5.6 紫红→黄 Ni^{2+}:pH=4.0～5.5 紫红→浅黄 Bi^{3+}:pH=1.5→2.0 紫红→金黄
90	$C_{12}H_{12}N_4$ 邻,邻′二氨基偶氮苯;DAAD	NH_2 NH_2 —N═N—	Cu^{2+}:pH4.5 紫红色→黄绿
91	$C_{12}H_{12}N_4O_2S$ 2-(2-噻唑偶氮)-5-二甲氨基苯甲酸;TAMB	N S —N═N— $N(CH_3)_2$ COOH	Cu^{2+}:pH=4.0～6.0 蓝色→浅红
92	$C_{12}H_{13}N_3O_2S$ 4-(4,5-二甲基-2-噻唑偶氮)-2-甲基-5-羟基苯酚	CH_3 S N CH_3 —N═N— CH_3 OH HO	Bi^{3+}:pH2.1,紫→粉红 Pb^{2+}:pH6.5 或 9,紫→粉红 Zn^{2+}:pH6.5 或 9 紫色→粉红
93	$C_{12}H_{14}N_4O$ 2-(4,5-二甲基-2-咪唑偶氮)-4-甲苯酚	CH_3 H N N CH_3 —N═N— HO CH_3	Cu^{2+}:pH4.7,蓝紫→黄 Ni^{2+}:pH=5～8,红紫→黄
94	$C_{12}H_{16}N_2O_6$ 2,5-双(2-羟乙基氨基)-4-羧基苯甲酸	COOH $NHCH_2CH_2OH$ HOH_2CH_2CHN COOH	Hg^{2+}:pH5.5,粉红→黄
95	$C_{13}H_9N_3OS$ 1-(2-噻唑偶氮)-2-萘酚;TAN	S N —N═N— HO	Cu^{2+}:pH=4～7,乙酸盐或吡啶缓冲液,蓝→黄 Co^{2+}、Ni^{2+}:同 Cu^{2+} 条件,蓝紫→黄 In^{3+}:pH=3～8,红→黄 Bi^{3+}:pH3,蓝紫→黄 Pb^{2+}:pH7,吡啶缓冲液,蓝紫→黄 Zn^{2+}:同 Pb^{2+} 条件,粉红→黄
96	$C_{13}H_9N_3OS$ 2-(2-噻唑偶氮)-1-萘酚	S N —N═N— HO	Bi^{3+},Tl^{3+}:pH=1.8～2.8,紫→橙 Cu^{2+}:pH=2.7～3.0,紫→橙
97	$C_{13}H_9N_3O_2S$ 1-(2-噻唑偶氮)-2,7-二羟基萘;2,7-TADN	S N —N═N— OH OH	Cu^{2+}:在近中性中,加入 1ml 冰乙酸,终点由红色→橙色(Cu 量多时,变成黄绿色) Zn^{2+}:pH=5～7,终点红→黄橙
98	$C_{13}H_9N_3O_4S_2$ 1-(2-噻唑偶氮)-6-磺基-2-萘酚(钠盐);TAN-6S	S N —N═N— HO SO_3H	Cu^{2+}:pH=4～7,乙酸盐或吡啶缓冲液,蓝→绿或黄 Co^{2+},Ni^{2+}:同 Cu^{2+} 条件,紫蓝→黄 Pb^{2+}:pH7,吡啶缓冲液,蓝紫→黄 Zn^{2+}:同 Pb^{2+} 条件,红紫→黄

续表

编号	化学式及名称	结　构　式	EDTA 直接滴定的主要条件和终点颜色变化
99	$C_{13}H_9N_3O_7S_3$ 3-羟基-4-(2-噻唑偶氮)-2,7-二磺酸萘;TAN-2;7S	HO　SO_3H S, N—N═N— SO_3H	Ga^{3+},Tl^{3+}:pH3.5,紫→黄 In^{3+}:pH3.5,红→橙黄 Cd^{2+},Co^{2+},Cu^{2+},Pb^{2+},Ni^{2+},pH6,乙酸盐缓冲液,紫→黄
100	$C_{13}H_9N_3O_8S_3$ 4,5-二羟基-3-(2-噻唑偶氮)2,7-二磺酸萘;TACA	OH OH S, N—N═N— HO_3S　SO_3H	Cu^{2+}:pH=5~7,蓝→紫 Th^{4+}:pH=2.5~3,蓝紫→淡红紫 Zr^{4+}:pH=1.5~2.5,蓝紫→淡红紫
101	$C_{13}H_{11}NO_2$ 钽试剂,*N*-苯甲酰基-*N*-苯胺,*N*-苯甲酰-*N*-苯基羟胺	C—N O　OH	Fe^{3+}:pH=1~1.5,盐酸(50~60)℃,红紫→柠檬黄 Cu^{2+}:pH=4.2~5.4,微绿黄→蓝 V^{4+}:pH=2.5~4.5,乙酸盐,50%乙醇,微红→蓝
102	$C_{13}H_{11}NO_2$ 2-(2-羟基苯亚甲基氨基)苯酚	CH═N OH　HO	Al^{3+}:pH=5.8~6.4,荧光出现 Mg^{2+}:pH=10~10.2,荧光出现 Ca^{2+}:pH12,荧光出现
103	$C_{13}H_{11}NO_5S$ *N*-(4-磺基苯)苯酰羟胺酸	C—N—　—SO_3H O　OH	Fe^{3+}:pH=1~1.5,红紫→无色或黄
104	$C_{13}H_{11}N_3O_6S$ 2-(3-羟基-3-苯基三氮烯基)-5-磺基苯甲酸	COOH　OH HO_3S—　—N—N—N—	Fe^{3+}:pH=1~2.5,蓝→粉红
105	$C_{13}H_{11}N_4O_4ClS$ 1-(2-咪唑偶氮)-2-萘酚-4-磺酸	OH HSO_3—　—N—N—　N, N, H　·HCl	Cu^{2+}:pH=3~8,终点紫红→黄绿 Zn^{2+}:pH=5~8,终点红→亮黄 Pb^{2+}:pH=5~6,终点粉红→亮黄 Cd^{2+}:pH=5~8,终点红→黄 Hg^{2+}:pH=5~6,终点粉红→亮黄
106	$C_{13}H_{12}ClN_3O$ 变胺蓝B盐基;凡拉明蓝;标准重氮色基蓝B	CH_3O—　—NH—　—N≡N·Cl	Fe^{3+}:pH=2~4,蓝紫→黄 V^{5+}:pH=1.7~2.0,硫酸,蓝→无色
107	$C_{13}H_{12}N_4S$ 二硫腙;二苯基硫代卡巴腙	NH—NH— C═S N═N—	Bi^{3+}:pH=2.5~5,20%吡啶,红→绿 Cd^{2+}:pH=4~5,20%吡啶,红→淡绿黄 In^{3+}:pH4.5,60%乙醇,红→绿 Ni^{2+}:pH5,20%吡啶,红→黄绿 Pb^{2+}:pH=3.5~6.4,20%吡啶,红→黄 Zn^{2+}:pH=6~7,20%吡啶,红→黄
108	$C_{13}H_{12}N_4O$ 二苯基卡巴腙;二苯基代偶氮羰酰肼	NHNH— C═O N═N—	Cd^{2+},Ni^{2+},Pb^{2+},VO^{2+}:pH=4.5~6.5,乙酸盐缓冲液,红→无色 Ca^{3+}:pH=4.5~5,乙酸盐缓冲液,红→无色 Hg^{2+}:pH1,KCl-HCl缓冲液,蓝紫→无色,或pH=5~6,六次甲基四胺,紫→无色 Mn^{2+}:pH6,亚甲蓝屏蔽,紫→绿

续表

编号	化学式及名称	结构式	EDTA 直接滴定的主要条件和终点颜色变化
109	$C_{13}H_{12}N_4O_4S$ 3-羟基-1-苯基-5-(4-磺基苯)甲腊	N—NH—⟨苯⟩—SO_3H; C—OH; N═N—⟨苯⟩	Cu^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}：红或红紫→蓝绿或黄
110	$C_{13}H_{14}N_2O$ 变胺蓝；4-氨基-4′-甲氧基二苯胺	CH_3O—⟨苯⟩—NH—⟨苯⟩—NH_2	Cd^{2+}, Zn^{2+}：pH5，乙酸盐，Fe^{2+}/Fe^{3+}，紫→无色 Cu^{2+}：pH5.5，乙酸盐，NH_4SCN，紫→亮蓝 Fe^{3+}：pH=1.7～3，一氯乙酸，紫蓝→黄 Pb^{2+}：pH=2～5，乙酸盐，紫→无色 V^{5+}：pH=1.7～2，硫酸，蓝→无色
111	$C_{13}H_{14}N_4$ 2-(4-二甲氨基苯偶氮)吡啶；PAMA	⟨吡啶 N⟩—N═N—⟨苯⟩—$N(CH_3)_2$	Cu^{2+}：pH5.8，乙酸盐缓冲液，粉红→橙
112	$C_{13}H_{14}N_4O$ 5-(2-吡啶偶氮)-2-甲基氨基-4-甲基苯酚；PAMAC	⟨吡啶 N⟩—N═N—⟨苯 (CH_3, $NHCH_3$, OH)⟩	In^{3+}：pH4，酒精，红紫→黄 Zn^{2+}：pH10，酒精，红紫→黄
113	$C_{13}H_{14}N_4O$ 二苯氨基脲；二苯基羰二肼；二苯卡巴腙	NHNH—⟨苯⟩; C═O; NHNH—⟨苯⟩	Zn^{2+}：pH=2～3，淡红→淡黄 Pb^{2+}：pH=4.5～6.5，乙酸盐缓冲液，红→无 Hg^{2+}：pH1，盐酸，蓝紫→无色，或pH=5～6，六亚甲基四胺，紫→无色 V^{5+}：pH=4.5～5.5，乙酸盐缓冲液，紫→无色
114	$C_{14}H_8O_4$ 茜素；1,2-二羟基蒽醌	蒽醌 (O, O, OH, OH)	Th^{4+}：pH2.8，红→黄
115	$C_{14}H_8O_7S$ 醌茜磺酸；1,4-二羟基蒽醌-3-磺酸	蒽醌 (O, OH, O, OH, SO_3H)	Th^{4+}：pH=2～3.4，硝酸，粉红→黄或无色
116	$C_{14}H_8O_7S$ 茜素 S；茜素红 S；茜素磺酸钠；1,2-二羟基蒽醌-3-磺酸(钠盐)；ARS	蒽醌 (O, OH, OH, SO_3H, O)	RE^{3+}：pH=4～4.5，乙酸盐，加热，红→黄 Sc^{3+}：pH2，加热，吲哚红作屏蔽，红→绿 Th^{4+}：pH=4.5～6.5，乙酸盐，粉红→黄，或 pH=1.5～3.8，硝酸，红→黄 Y^{3+}：pH5，玫瑰→黄
117	$C_{14}H_9N_3O_3S$ 3-羟基-4-(2-噻唑偶氮)-2-萘甲酸；TAHN	⟨噻唑 S, N⟩—N═N—⟨萘 (HO, COOH)⟩	Cu^{2+}：pH=3～8，蓝紫→黄 Ni^{2+}：pH=5.5～9，蓝紫→黄 Tl^{3+}：pH=2～3，蓝紫→黄

续表

编号	化学式及名称	结构式	EDTA 直接滴定的主要条件和终点颜色变化
118	$C_{14}H_{10}N_4O$ 8-羟基-7-(2-吡啶偶氮)喹啉;PAHQ		Cu^{2+}:pH2.8,紫→黄 Tl^{3+}:pH=1.8～2,紫→黄
119	$C_{14}H_{11}N_3O_2S$ 4-(2-苯并噻唑偶氮)-2-甲基-5-羟基苯酚;BTAMR		Cu^{2+}:pH5 或 9 Pb^{2+},Zn^{2+}:pH6.5 或 9 Hg^{2+}:pH6.5
120	$C_{14}H_{11}N_3O_3SBr$ 4(6′-溴苯并噻唑偶氮)-3-羟基苯甲酸;Br-BTAHA		Cu^{2+}:pH5.05,蓝→黄绿 Co^{2+}:pH6.80,蓝→橙 Ni^{2+}:pH6.40,蓝→黄橙
121	$C_{14}H_{12}N_2O_2$ 乙二醛-双(2-羟基缩苯胺);双(2-羟基苯亚氨基)乙烷		Ca^{2+}:pH13,氢氧化钠,10%乙醇,红→黄 Cd^{2+}:pH11,氨,红紫→黄
122	$C_{14}H_{12}N_2O_3$ 2-(2-羟基-5-甲苯基偶氮)苯甲酸(钠盐);铬枣红 B		Mg^{2+},Zn^{2+}:pH10,氨缓冲液,黄→紫
123	$C_{14}H_{13}NO_8S$ (2-羟基-4-磺基-1-萘基)亚胺基二乙酸		Cu^{2+},Ni^{2+},Co^{2+}:pH=4～8 或 10,→荧光熄灭
124	$C_{14}H_{14}N_4O$ 1-(4-甲基-5-咪唑偶氮)-2-萘酚;MIN		Cu^{2+}:pH=3～5,酒红→黄
125	$C_{14}H_{14}Br_2N_4O$ 2-(3,5-二溴-2-吡啶偶氮)-5-乙氨基-4-甲苯酚		Pb^{2+}:pH=4～6.8,红紫→黄 Bi^{3+}:pH1,紫或蓝紫→黄
126	$C_{14}H_{15}BrN_4O$ 2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-乙氨基-4-甲苯酚		Pb^{2+}:pH=4～6.8,红紫→黄
127	$C_{14}H_{16}N_2O_2$ 3,3′-二甲氧基联苯胺;邻二茴香胺		Fe^{3+}:pH=1.4～2.2,红→黄
128	$C_{14}H_{16}N_4O$ 5-乙氨基-2-(2-吡啶偶氮)-4-甲苯酚		Pb^{2+}:pH=4～6.8,红紫→黄 Cu^{2+}:pH5,红→黄 Bi^{3+}:pH3,红→黄 Hg^{2+}:pH5.5,红→黄
129	$C_{14}H_{16}N_4O$ 2-乙氨基-5-(2-吡啶偶氮)-4-甲苯酚		Bi^{3+}:pH3,红→黄 Ca^{3+}:pH=5～6,红→黄 Hg^{2+}:pH5.5,红→黄 Tl^{3+}:pH=1.4～3.6,紫→黄

续表

编号	化学式及名称	结构式	EDTA 直接滴定的主要条件和终点颜色变化
130	$C_{14}H_{16}N_4O_2S$ 4-[5-Cl-2-吡啶偶氮]-1,3-二氨基苯	S, N, —N═N—, COOH, N, CH_2CH_3, CH_2CH_3	Cu^{2+}:pH4.3,蓝色→浅紫色
131	$C_{14}H_{17}N_5$ 4-(4-甲基-5-咪唑偶氮)-1-二甲氨基苯;MiDAB	HN, CH_3, N, —N═N—, $N(CH_3)_2$	Cu^{2+}:pH=3~5,红→黄
132	$C_{15}H_9N_5O_9S$ 8-羟基-7-(2-羟基-3,5-二硝基苯偶氮)-5-磺酸喹啉;苦味胺偶氮磺基羟啉;HDNPAZOXS	NO_2, OH, HO, N, —N═N—, NO_2, SO_3H	Bi^{3+}:pH=1~2,粉红→蓝
133	$C_{15}H_{10}O_7$ 桑色素;摩林(Morin);黄木精;2′,4′,3,5,7-五羟基去氢黄酮	HO, O, HO, OH, OH, OH, O	Ga^{3+}:pH3.8,绿色荧光消失 In^{3+}:pH5,绿色荧光消失
134	$C_{15}H_{10}O_7$ 3,3′,4′,5,7-五羟基黄酮;Meletin	HO, O, OH, OH, OH, HO, O	Th^{4+}:pH 3
135	$C_{15}H_{11}N_3O$ 2-(2-吡啶偶氮)-1-萘酚	OH, —N═N—, N	Bi^{3+}:pH=2~5,蓝紫→黄 Ti^{3+}:pH=1.5~4.0,蓝紫→黄
136	$C_{15}H_{11}N_3O$ 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚;PAN;*o*-PAN	N, —N═N—, HO	Bi^{3+}:pH=1~3,红→黄 Cd^{2+}:pH6,乙酸盐,红→黄 Cu^{2+}:pH2.5,乙酸盐,红→黄,或pH10,氨,紫→黄 In^{3+}:pH2.5,乙酸盐,红→黄 Ni^{2+}:pH4,乙酸盐,热,粉红→黄 Th^{4+}:pH=2~3.5,硝酸,红→黄 UO_2^{2+}:pH4.4,六次甲基四胺,异丙醇,红→黄 Zn^{2+}:pH=5~7,乙酸盐,粉红→黄
137	$C_{15}H_{11}N_3O$ 4-(2-吡啶偶氮)-1-萘酚;*p*-PAN	N, —N═N—, OH	Cu^{2+}:pH4.5,乙酸盐缓冲液,红→黄
138	$C_{15}H_{11}N_3OS$ 菲醌单硫代半卡巴腙;PTS	—N═N—C—NH_2, OH, S	Cu^{2+}; pH = 0.5 ~ 4.0, (19 ~ 95)℃,红→无色 Zn^{2+}; pH = 4.4 ~ 7.5, (25 ~ 70)℃,红→无色 Cd^{2+}; pH = 4.8 ~ 6.0, (40 ~ 70)℃,红→无色 Hg^{2+}; pH = 5.3 ~ 6.8, (30 ~ 70)℃,红→无色 Ni^{2+}; pH = 4.5 ~ 7.0, (40 ~ 70)℃,红→无色

续表

编号	化学式及名称	结构式	EDTA 直接滴定的主要条件和终点颜色变化
139	$C_{15}H_{11}N_3O_2$ 4-(2-喹啉偶氮)-3-羟基苯酚	HO N —N═N— —OH	Ti^{3+}：0.5mol·L^{-1}盐酸，紫→黄 Cd^{2+}：pH8，粉红→黄
140	$C_{15}H_{11}N_3O$ 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚；PAN	N —N═N— OH	PAN 在 pH=1.9～12.2 范围呈黄色；PAN 与金属离子 Cu^{2+}，Bi^{3+}，Cd^{2+}，Hg^{2+}，Pb^{2+}，Zn^{2+}，Sn^{2+}，In^{3+}，Fe^{2+}；Ni^{2+}，Mn^{2+}，Th^{4+} 及稀土金属离子形成红色螯合物 Ca^{2+}：pH12，用 Cu-PAN 指示剂，由置换反应，可指示滴定终点由紫红→黄
141	$C_{15}H_{11}N_3O_4S$ 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚-6-磺酸	—SO₃H N —N═N— OH	Al^{3+}：pH=4～5，绿黄→黄 Bi^{3+}：pH=4～5，紫红→黄 Cd^{2+}：pH=7～8，紫红→黄 Cu^{2+}：pH=3～6，紫红→黄绿 In^{3+}：pH=3.4～4.5，紫红→黄 Mg^{2+}：pH10，紫红→橙黄 Ni^{2+}：pH=3.5～4.0，紫红→黄，加热(60～70)℃ U^{4+}：pH5，紫红→黄 Zn^{2+}：pH=5.5～8.0，紫红→黄
142	$C_{15}H_{11}N_3O_5$ 6,7-二羟基-5-(2-吡啶偶氮)-2-萘磺酸；PADNS	HO OH N —N═N— SO₃H	Cd^{2+}，Zn^{2+}，Pb^{2+}：pH=8～9，六次甲基四胺，酒红→橙 Cu^{2+}：pH3.3，80℃，乙酸盐缓冲液，红→黄绿或绿
143	$C_{15}H_{11}N_3O_8S_2$ 4,5-二羟基-3-(2-吡啶偶氮)-2,7-萘二磺酸	HO OH N —N═N— HO₃S SO₃H	Cu^{2+}：pH=4～5，乙酸盐缓冲液，酒红→橙或 pH10，氨缓冲液，蓝紫→粉红
144	$C_{15}H_{12}N_2O_5$ 没食子酸；棓酸菁蓝；棓菁	COOH N (H₃C)₂N O O OH	Ga^{2+}：pH2.8，乙酸盐，蓝→红 Th^{4+}：pH=2～2.7 盐酸，蓝→粉红
145	$C_{15}H_{12}N_4O_7$ 8-氨基-7-(2-吡啶偶氮)-1-萘酚-3,6-二磺酸；PAHA	NH₂ OH N —N═N— HO₃S SO₃H	Cu^{2+}：pH4.5，乙酸盐缓冲液或 pH10，氨缓冲液，蓝→粉红
146	$C_{15}H_{16}Br_2N_4O$ 2-(3,5-二溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基苯酚	OH (H₅C₂)₂N— —N═N— N —Br Br	Bi^{3+}：pH1，紫或蓝紫→黄
147	$C_{15}H_{17}NO_4$ 甲基钙黄绿素蓝	CH₃ HOOCH₂CNH₂C CH₃ HO O	Cu^{2+}：pH=4～7，亮蓝荧光熄灭 Mn^{2+}：pH10，亮蓝荧光熄灭

续表

编号	化学式及名称	结构式	EDTA 直接滴定的主要条件和终点颜色变化
148	$C_{15}H_{17}BrN_4O$ 2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基苯酚；5-Br-PADAP	HO, N, Br, —N=N—, $N(C_2H_5)_2$	Pb^{2+}：pH=4～5，紫→黄 Zn^{2+}：pH=4～5，深红→黄
149	$C_{16}H_9Cl_3N_2O_5S$ 钻石铬蓝 8RL；搔洛铬酸盐坚牢紫 B；2-(3,5,6-三氯-2-羟基苯偶氮)-1-萘酚-4-磺酸(钠盐)	Cl, OH, OH, —N=N—, Cl, Cl, SO_3H	Ca^{2+}：pH11.5，氨，红→黄 Mn^{2+}：pH10，氨缓冲液，抗坏血酸，粉红→橙 Pb^{2+}：pH10，氨缓冲液，酒石酸，粉红→橙
150	$C_{16}H_{10}ClN_3O_7S$ 亚米茄铬蓝 35，2-(5-氯-2-羟基-3-硝基苯偶氮)-1-萘酚-4-磺酸(钠盐)	NO_2, OH, HO, —N=N—, Cl, SO_3H	Fe^{2+}：pH4，乙酸盐缓冲液，加热，橙→粉红 In^{3+}：pH7，乙酸盐缓冲液，加热，红→蓝
151	$C_{16}H_{10}Cl_3N_3O_8S$ 铬坚牢蓝 FB，亚米茄铬坚牢蓝 2G，8-氨基-2-(3,5,6-三氯-2-羟基苯偶氮)-1-萘酚-5，7-二磺酸(二钠盐)	Cl, OH, OH NH_2, SO_3H, —N=N—, Cl, Cl, SO_3H	Ca^{2+}：pH10，氨缓冲液，红→蓝 Mg^{2+}：pH10，氨缓冲液，红→蓝 Mn^{2+}：pH10，氨缓冲液，抗坏血酸，酒红→蓝 Ni^{2+}：pH8.5，乙酸铵，80℃，酒石酸，紫→蓝
152	$C_{16}H_{10}N_4O_{12}S_2$ 苦味胺 R，3-羟基-4-(2-羟基-3,5-二硝基苯偶氮)萘-2,7-二磺酸	HO_3S, OH, HO, NO_2, —N=N—, NO_2, NO_3S	Th^{4+}：pH=2.5～3.5 Re^{3+}：pH=6.8～7.5
153	$C_{16}H_{10}N_4O_{13}S_2$ 苦味胺 CA，2-(2-羟基-3,5-二硝基苯偶氮)变色酸	OH, OH, HO, NO_2, —N=N—, HO_3S, SO_3H, NO_2	Th^{4+}：pH=2.5～3.5 Re^{3+}：pH=6.8～7.5
154	$C_{16}H_{11}ClN_2O_5S$ 镁试剂，铬蓝 2RL，2-羟基-1-(2-羟基-3-磺基-5-氯苯偶氮)萘	HO_3S, OH, HO, —N=N—, Cl	Mg^{2+}：pH=9.8～11.2，氨缓冲液，红→蓝 Ca^{2+}，Cd^{2+}：pH11.5，氨缓冲液，红→蓝 Ni^{2+}：pH4，乙酸缓冲液，热，红→橙 Sr^{2+}：pH12.5，二乙胺，红→蓝
155	$C_{16}H_{11}ClN_2O_5S$ 4-氯-6-(1-羟基-2-萘偶氮)-1-羟基-2-磺酸苯(钠盐)	HO_3S, OH, HO, —N=N—, Cl	Ca^{2+}：pH12.5，红→蓝 In^{3+}：pH7，红→橙
156	$C_{16}H_{11}ClN_2O_5S$ 酸性铬暗蓝 ZK，酸性铬紫 B 或 BR，亚米茄铬紫 B 或 BN，2-(5-氯-2-羟基苯偶氮)-4-磺酸-1-萘酚(钠盐)	OH, HO, —N=N—, Cl, SO_3H	Fe^{3+}：乙酸盐缓冲液，pH4，加热，橙→红
157	$C_{16}H_{11}ClN_2O_8S_2$ 酸性铬蓝 RR 或 2R，亚米茄蓝 GFS，铬蓝 2R，铬紫 SB，2-(5-氯-2-羟基-3-磺基苯偶氮)-5-磺酸-1-萘酚(二钠盐)	HO_3S, OH, OH, —N=N—, Cl, SO_3H	Ca^{2+}，Mg^{2+}：pH8.5，氨缓冲液，酒红→蓝 Mn^{2+}，Pb^{2+}，Ni^{2+}，Zn^{2+}，Cd^{2+}：pH8.5，乙酸铵，红→蓝(测 Mn^{2+} 加抗坏血酸；测 Pb^{2+} 加酒石酸)

续表

编号	化学式及名称	结构式	EDTA 直接滴定的主要条件和终点颜色变化
158	$C_{16}H_{11}ClN_2O_9S_2$ 酸性铬海军蓝 B;铬蓝 SE;2(5-氯-2-羟基苯偶氮)变色酸铬坚牢蓝 2B		Ca^{2+}:pH>12,氢氧化钠,红→蓝 Mg^{2+},Cd^{2+},Mn^{2+},Ni^{2+},Pb^{2+},Zn^{2+}:pH10,氨缓冲液,红蓝(测 Pb^{2+} 加酒石酸,测 Mn^{2+} 加抗坏血酸)
159	$C_{16}H_{11}ClN_2O_9S_2$ 2-(4-氯-2-羟基苯偶氮)变色酸(钠盐)		Ca^{2+}:pH>12,氢氧化钠,红→蓝 Mg^{2+},Cd^{2+},Mn^{2+},Ni^{2+},Pb^{2+},Zn^{2+}:pH10,氨缓冲液,红蓝(测 Pb^{2+} 加酒石酸,测 Mn^{2+} 加抗坏血酸)
160	$C_{16}H_{11}N_3O_4$ 1-(2-羟基-4-硝基苯偶氮)-2-萘酚		Cd^{2+},Zn^{2+}:pH10,氨缓冲液,蓝绿→红紫
161	$C_{16}H_{11}N_3O_7S$ 酸性茜素黑 R 或 RT;酸性铬黑 4RF;揾洛铬黑 RN,揾洛铬酸盐坚牢灰 RA; 2-(2-羟基-1-萘偶氮)-6-硝基-4-磺酸苯酚(钠盐)		Bi^{3+}:pH2.5,硝酸,紫蓝→橙红 Fe^{3+}:pH2,淡黄→橙 Th^{4+}:pH2.5,硝酸,玫瑰→橙 Zn^{2+}:pH8,氨缓冲液,猩红→紫
162	$C_{16}H_{11}N_3O_9S_2$ 8-羟基-7-(4-硝基苯偶氮)-1,6-二磺酸萘		Cu^{2+}:氨性,紫→黄绿
163	$C_{16}H_{11}N_3O_{10}S_2$ 变色酸 2B 或 4B;2-(4-硝基苯偶氮)变色酸(钠盐)		Th^{4+}:pH2.7,紫→金黄
164	$C_{16}H_{11}ClN_4O_{10}S_2$ 镓试剂;8-氨基-2-(3-氯-2-羟基-5-硝基苯偶氮)-3,6-二磺酸-1-萘酚(二钠盐)		Ga^{3+}:pH2,(60~70)℃,淡蓝→玫瑰紫
165	$C_{16}H_{11}N_5O_{12}$ 苦味氨偶氮 H-酸,8-氨基-2-(2-羟基-3,5-二硝基苯偶氮)-3,6-二磺酸-1-萘酚;HDNBANS		Bi^{3+}:pH1,蓝→粉红-紫
166	$C_{16}H_{12}N_2O_2$ 1-(2-羟基苯偶氮)-2-萘酚;HBN		Mg^{2+}:pH10,氨缓冲液,橙→紫 Ca^{2+},Sr^{2+}:pH=12.5~13,氢氧化钠,红橙→红紫

续表

编号	化学式及名称	结构式	EDTA 直接滴定的主要条件和终点颜色变化
167	$C_{16}H_{12}N_2O_3$ 2-(2-羟基苯偶氮)-1,5-萘二酚	OH HO —N=N— OH	Ca^{2+}:pH11.5,氨,红紫→蓝 Mn^{2+},Pb^{2+},Mg^{2+},Zn^{2+},Cd^{2+}:pH10,氨缓冲液,红紫→蓝(测 Mn^{2+} 加 $NH_2OH \cdot HCl$,测 Pb^{2+} 加酒石酸)
168	$C_{16}H_{12}N_2O_5S$ 酸性茜素紫;搔洛铬紫 R 或 RS;铬坚牢紫 B;铬紫 BA;2-(2-羟基-1-萘偶氮)-4-磺酸-1-苯酚	OH HO —N=N— SO_3H	Ba^{2+},Ca^{2+},Sr^{2+}:pH=12.5~13,红橙→紫 Mg^{2+},Mn^{2+}:pH10,氨缓冲液,粉红→紫(测 Mn^{2+} 加 Vc) Zr^{4+},1mol·L^{-1}盐酸,加热,红紫→橙黄
169	$C_{16}H_{12}N_2O_5S$ 4-羟基-3-(2-羟基苯偶氮)萘磺酸;铬紫 B	OH HO —N=N— SO_3H	Ca^{2+},Sr^{2+},pH=12.5~13,氢氧化钠,红橙→红紫 Mg^{2+},Mn^{2+},pH10,氨缓冲液,粉红→红紫(测 Mn^{2+} 加 Vc)
170	$C_{16}H_{12}O_6$ 氧化苏木精	OH HO O OH OH O	Al^{3+};pH5.5,乙酸盐缓冲液,100℃,紫→黄 Bi^{3+}:pH=1~2,硝酸,红→黄 Cd^{2+},Pb^{2+},Zn^{2+},Re^{3+}:pH5.5,蓝→黄 Cu^{2+}:pH=6.0~6.5,吡啶,紫蓝→淡黄绿 Ga^{3+},In^{3+}:pH=3.0~3.5,淡紫→黄 Hg^{2+}:pH9.5,紫→深红 Mn^{2+}:pH=7~7.5,紫→深红 Ni^{2+},Co^{2+}:pH=6.5~7.0,(60~70)℃,紫→深红 Th^{4+}:pH=1.5~2.0,硝酸,橙→黄 VO^{2+}:pH4,蓝紫→淡黄 Zr^{4+}:pH=1~1.5,(80~90)℃,红→黄
171	$C_{16}H_{12}N_2O_6S$ 3-羟基-4-(2,4-二羟基苯偶氮)萘磺酸;DHPAN	OH HO HO_3S— —N=N— —OH	Hf^{4+} 与 Zr^{4+}:2mol·L^{-1}HCl,紫红→砖红 Zr^{4+}:pH=0.8~2.5 或 2mol·L^{-1} HCl,热溶液,蓝紫→红
172	$C_{16}H_{12}N_2O_6S$ 钙铬黑 PV;铬黑 PV;铬坚牢黑 PV;搔洛铬黑 PV;2-(1,5-二羟基-2-萘偶氮)-1-羟基-4-磺酸苯(钠盐)	OH HO —N=N— OH SO_3H	Ca^{2+}:pH=11.5~12.5,氨,红→蓝 Cd^{2+},Mg^{2+},Mn^{2+},Pb^{2+},Zn^{2+}:pH10,氨缓冲液,红或红紫→蓝(Mn^{2+} 加 $NH_2OH \cdot HCl$,Pb^{2+} 加酒石酸) Fe^{3+},Fe^{2+}:pH4.0,乙酸盐缓冲液,加热,橙黄→红
173	$C_{16}H_{12}N_2O_8S_2$ 变色酸 2R;变色酸红 2R;2-(苯偶氮)变色酸(钠盐)	OH OH —N=N— HO_3S SO_3H	Th^{4+}:pH=1.7~3.0,硝酸,40℃,蓝紫→红

续表

编号	化学式及名称	结　构　式	EDTA 直接滴定的主要条件和终点颜色变化
174	$C_{16}H_{12}N_2O_9S_2$ 酸性铬深蓝；2-(2-羟基苯偶氮)变色酸(钠盐)	OH OH　HO　—N═N—　HO_3S　SO_3H	Ca^{2+}：pH12，红→蓝 Cd^{2+}，Mg^{2+}，Pb^{2+}，Zn^{2+}：pH10，氨缓冲液，红→蓝(Pb^{2+}加酒石酸) Mn^{2+}：pH=8.5～9，红→蓝
175	$C_{16}H_{12}N_2O_{11}S_3$ 锆钍试剂；变色酸 B；2-(4-磺基苯偶氮)变色酸；SPANDS	OH OH　—N═N—　—SO_3H　HO_3S　SO_3H	Th^{4+}：pH=2.5～3.5，乙酸盐缓冲液，蓝紫→猩红 Zr^{4+}：pH=1.5～2.5，盐酸，玫瑰红→橙红
176	$C_{16}H_{12}N_2O_{12}S_3$ 酸性铬蓝 K；红光酸性铬蓝；2-(2-羟基-5-磺基苯偶氮)变色酸(三钠盐)	OH OH　HO　—N═N—　HO_3S　SO_3H　SO_3H	Ca^{2+}：pH12，红→蓝 Mg^{2+}，Pb^{2+}，Zn^{2+}：pH10，氨缓冲液，红→蓝(测Pb^{2+}加酒石酸) Mn^{2+}：pH=8.5～9，红→蓝
177	$C_{16}H_{12}N_4O_{10}S_2$ 酸性铬暗绿；宫殿铬绿；酸性铬暗绿 G 或 J；1-羟基-8-氨基-2-(2-羟基-5-硝基苯偶氮)-3,6-二磺酸萘(钠盐)	NH_2 OH　HO　—N═N—　HO_3S　SO_3H　NO_2	Ca^{2+}：pH>12，氢氧化钠，用萘酚黄作屏蔽，粉红→绿 Ga^{2+}：pH3，(60～70)℃，蓝→粉红
178	$C_{16}H_{12}N_4O_{13}S_{13}$ 8-氨基-2-(2-羟基-3-硝基-5-磺基苯偶氮)-3,6-二磺酸-1-萘酚(钠盐)；HNSBANS	NH_2 OH　HO　NO_2　—N═N—　HO_3S　SO_3H　SO_3H	Ga^{3+}：pH2，(60～70)℃，蓝→玫瑰
179	$C_{16}H_{13}NO_9$ 蒽素红紫素络合宗；(1,2,7-三羟基-5,10-二氧络蒽-3-基)亚氨基二乙酸	OH　O　OH　HO　O　$N(CH_2COOH)_2$	Ca^{2+}：pH10，蓝紫→红橙
180	$C_{16}H_{13}AsN_2O_{10}S_2$ 钍试剂；2-(2-羟基-3,6-二磺酸-1-萘偶氮)-苯胂酸	HO_3S　OH　AsO_3H_2　—N═N—　HO_3S	Bi^{3+}：pH=2～3，硝酸性，红→黄 Th^{4+}：pH=1～3，硝酸性，紫→黄 U(Ⅳ)：pH=1～1.8，高氯酸，30℃，玫瑰红→橙黄 Sc^{3+}：pH=4.5～6.5，粉红→黄 Y^{3+}：pH6，玫瑰红→黄
181	$C_{16}H_{13}AsN_2O_{11}S_2$ 偶氮胂 I，2-(2-苯胂酸偶氮)变色酸	AsO_3H_2　OH OH　—N═N—　HO_3S　SO_3H	Ca^{2+}，Mg^{2+}：pH10，氨缓冲液，蓝紫→红橙 RE^{3+}；Y^{3+}，pH=5.5～6.5，吡啶，蓝紫→红橙 Th^{4+}，U(Ⅳ)：pH=1.7～3.0，蓝紫→红橙 Pu^{4+}：(0.1～0.2)mol·L^{-1}盐酸，蓝紫→粉红
182	$C_{16}H_{13}N_3O_8$ 维克多利亚紫，2-(4-氨基苯偶氮)变色酸	OH OH　—N═N—　—NH_2　HO_3S　SO_3H	Mg^{2+}：pH10，蓝→橙红

续表

编号	化学式及名称	结构式	EDTA 直接滴定的主要条件和终点颜色变化
183	$C_{16}H_{13}N_3O_8S_2$ 8-氨基-2-(2-羟基苯偶氮)-3,6-二磺酸-1-萘酚(二钠盐);HBANS-3,6		Ca^{2+},Mg^{2+}:pH10,氨缓冲液,红→蓝
184	$C_{16}H_{13}N_3O_8S_2$ 8-氨基-2-(2-羟基苯偶氮)-5,7-二磺酸-1-萘酚;HBANS-5,7		Ca^{2+},Mg^{2+}:pH10,氨缓冲液,红橙→紫
185	$C_{16}H_{13}ClN_4O_5S$ 铬坚牢红 2G;铬红 4G;偏铬红 5G,4-氯-6-(3-甲基-5-羟基-1-苯基-4-吡唑偶氮)-2-磺基-苯酚(钠盐)		Mg^{2+}:pH10,氨缓冲液,黄→橙
186	$C_{16}H_{14}O_6$ 苏木精;苏木紫		见 $C_{16}H_{12}O_6$,氧化苏木精
187	$C_{16}H_{14}N_4O_7$ 〔2-羟基-5-(3-硝基苯偶氮)苯基〕亚氨基二乙酸;HNPIDA		Ca^{2+}:pH12.5,黄→红
188	$C_{16}H_{15}NO_7$ 4-〔双(羧基甲基)氨基甲基〕-3-羟基-2-萘甲酸		Ca^{2+}:pH=10～14,微黄绿荧光→微绿蓝 Mg^{2+}:pH=10.5～12,微黄绿荧光→蓝
189	$C_{16}H_{16}N_4O_2S$ 2-(2-苯并噻唑偶氮)-5-二甲氨基苯甲酸;BTAMB		Cu^{2+}:pH=4.0～6.0,蓝→紫红
190	$C_{16}H_{17}NO_6$ 钙黄绿素蓝		Cu^{2+}:pH=4～7,亮蓝荧光→熄灭 Mn^{2+},Ni^{2+},Co^{2+},Ga^{3+}:pH10,亮蓝荧光→熄灭
191	$C_{16}H_{18}ClN_3S$ 亚甲蓝		Mg^{2+},Ca^{2+},Cd^{2+},Co^{2+},Cu^{2+},Ni^{2+},Zn^{2+}:pH=10～11,氨,氮气氛,钨丝灯照射,→颜色消失
192	$C_{16}H_{21}N_3$ 4,4′-四甲基二氨基-二苯胺		Fe^{3+}:pH=2～3.5,一氯乙酸-乙酸钠缓冲液,绿→橙或橙红

续表

编号	化学式及名称	结构式	EDTA 直接滴定的主要条件和终点颜色变化
193	$C_{17}H_{12}N_2O_9S_2$ 搔洛铬红 B;酸性铬红 B;1-(2-羧基苯偶氮)-2-羟基-3,6-二磺酸萘(三钠盐)		Ca^{2+}:pH13,亚甲蓝屏蔽,黄→橙 Fe^{3+}:pH=3.5～4,淡绿→橙
194	$C_{17}H_{12}N_2O_{10}S_2$ 变色酸 2C;2-(2-羧基苯偶氮)变色酸(二钠盐)		Fe^{3+}:pH=2～3.8,乙酸盐缓冲液,蓝紫→猩红 Th^{4+}:pH=2～3.6,乙酸盐缓冲液,蓝紫→猩红 Zr^{4+}:pH=1.4～2.8,盐酸,红紫→猩红
195	$C_{17}H_{12}N_2O_{11}S_2$ 2-(3-羟基-4-羧基苯偶氮)变色酸;CHPADNS		Th^{4+}:pH=2.4～3,(20～40)℃,淡红紫→深红
196	$C_{17}H_{14}N_2O_5S$ 钙镁试剂;1-(6-羟基-3-甲基苯偶氮)-4-磺酸-2-萘酚		Mg^{2+},Ca^{2+}:pH10,氨缓冲液,红→蓝
197	$C_{17}H_{14}Br_2N_2O_6$ 5-(3,5-二溴苯醌亚氨)-2-羟基-苯甲胺二乙酸		Fe^{3+}:pH2.8,一氯乙酸,蓝绿→黄 Bi^{3+}:pH3.3,乙酸盐缓冲液,紫蓝→红紫 Th^{4+}:pH3.3,乙酸盐缓冲液,紫蓝→红紫
198	$C_{17}H_{14}Cl_2N_2O_6$ 5-(3,5-二氯苯醌亚氨)-2-羟基-苯甲胺二乙酸		Fe^{3+}:pH2.8,一氯乙酸,蓝绿→黄 Bi^{3+}:pH3.3,乙酸盐缓冲液,紫蓝→红紫 Th^{4+}:pH3.3,乙酸盐缓冲液,紫蓝→红紫
199	$C_{17}H_{16}N_4O_5$ 4-(2-羟基-5-甲基-3-磺基苯偶氮)-3-甲基-1-苯基-5-羟基吡唑;酸性茜素红 G;铬坚牢红 G		Zn^{2+}:pH7,乙酸盐,橙→黄
200	$C_{17}H_{20}N_4O_2$ 4-(2-*N*-甲基新菸碱偶氮)间苯二酚,4-[3-(1-甲基-2-哌啶)-2-吡啶偶氮]-3-羟基苯酚;MAAR		Cu^{2+}:pH3,粉红→黄 Bi^{3+},In^{3+}:pH3,粉红→黄
201	$C_{17}H_{21}N_5O$ *N*-甲基新菸碱-(α'-偶氮-6)-间-氨基苯酚,5-氨基-2-[3-(1-甲基-2-哌啶)-2-吡啶偶氮]苯酚		Cu^{2+}:pH4,深红→黄

续表

编号	化学式及名称	结构式	EDTA 直接滴定的主要条件和终点颜色变化
202	$C_{18}H_{12}Cl_3N_3O_6S$ 摄洛铬酸盐坚牢蓝 B；铬海军蓝 BRL；偏铬亮蓝 BL，8-乙酰氨基-2-(2，3，5-三氯-6-羟基苯偶氮)-1-萘酚-5-磺酸(钠盐)	Cl OH HO NHCOCH₃ —N=N— Cl Cl SO₃H	Cd^{2+}，Mn^{2+}，Zn^{2+}：pH6.8，二乙基巴比土酸盐或 pH10，氨缓冲液，红→蓝(测 Mn^{2+} 加抗坏血酸) Mg^{2+}：pH10，氨缓冲液，红→蓝 Pb^{2+}：pH6.8，二乙基巴比土酸盐，红→蓝
203	$C_{18}H_{14}N_2O_3$ 2-(2，4-二羟基苯偶氮)-4-苯基-1-羟基苯；HPBR	OH HO HO— —N=N—	Ca^{2+}，Mg^{2+}：pH10，氨缓冲液，黄→红
204	$C_{18}H_{14}ClN_3O_6S$ 铬坚牢灰 GL；亚米茄铬黑蓝 G；6-(8-乙酰氨基-2-羟基-1-萘偶氮)-4-氯-2-磺酸苯酚(钠盐)	HO₃S OH HO —N=N— Cl H₃COCHN—	Ca^{2+}，Sr^{2+}：pH11.5，氨缓冲液，红→蓝 Mg^{2+}：pH10 或 11.5，氨缓冲液，红→蓝 Ni^{2+}：pH4.5，乙酸盐缓冲液，红→橙 Mn^{2+}，Pb^{2+}，Cd^{2+}，Zn^{2+}：pH10，氨缓冲液，红→蓝(测 Mn^{2+} 加抗坏血酸，测 Pb^{2+} 加酒石酸)
205	$C_{18}H_{15}AsN_6O_8S$ 铅试剂；硫肿；5-硝基-2-{3-[4-(4-磺基苯偶氮)苯]-1-三氮烯基}苯胂酸	H₂O₃As NHN=N— —NO₂ N=N— —SO₃H	Cd^{2+}，Ni^{2+}：pH=8～10，红橙→黄 Pb^{2+}：pH=9.5～10，粉红→黄 Zn^{2+}：pH=9.3～9.6，红橙→黄
206	$C_{18}H_{16}Br_2N_2O_6$ 二溴靛酚螯合通；5-(3，5-二溴苯醌亚氨)-2-羟基-3-甲基-苯甲胺二乙酸	Br CH₃ O= =N— —OH Br CH₂N(CH₂COOH)₂	Bi^{3+}：pH3.3，乙酸盐缓冲液，紫→橙 Fe^{3+}：pH2.8，一氯乙酸，蓝绿→黄 Sc^{3+}：pH3.5，一氯乙酸，蓝→橙 Th^{4+}：pH3.3，乙酸盐缓冲液，蓝→橙
207	$C_{18}H_{16}Cl_2N_2O_6$ 二氯靛酚螯合通；5-(3，5-二氯苯醌亚氨)-2-羟基-3-甲基-苯甲胺二乙酸	Cl CH₃ O= =N— —OH Cl CH₂N(CH₂COOH)₂	Bi^{3+}：pH3.3，乙酸盐缓冲液，紫→橙 Fe^{3+}：pH2.8，一氯乙酸，蓝绿→黄 Sc^{3+}：pH3.5，一氯乙酸，蓝→橙 Th^{4+}：pH3.3，乙酸盐缓冲液，蓝→橙
208	$C_{18}H_{20}N_2O_9S$ *N'*-(4-磺基-1-萘基)乙二胺-*N*，*N*，*N'*-三乙酸	HO₃S— —N—CH₂CH₂N(CH₂COOH)₂ CH₂COOH	Cu^{2+}，Ni^{2+}，Co^{2+}：pH=4～10，荧光出现
209	$C_{18}H_{21}N_4O$ 2-[5-(1-甲基-2-哌啶)-2-吡啶偶氮]-4-甲酚，*N*-甲基新菸碱-α'-偶氮对甲酚	OH CH₃ —N=N— N N CH₃	Cd^{2+}，Zn^{2+}：pH=6.2～8.3，玫瑰紫→柠檬黄

续表

编号	化学式及名称	结　构　式	EDTA 直接滴定的主要条件和终点颜色变化
210	$C_{18}H_{21}N_4O$ 2-〔3-(1-甲基-2-哌啶基)-2-吡啶偶氮〕-4-甲苯酚，N-甲基新菸碱偶氮对甲苯酚	OH, N, —N═N—, CH₃, H₃C—N	Ce^{3+}：pH=6.5～7.0，淡红紫→黄 Cu^{2+}：pH4，淡红紫→黄 Fe^{3+}：pH1，淡红紫→黄 RE^{3+}：pH=6.4～7.3，淡红紫→黄 Th^{4+}：pH1.8，淡红紫→黄
211	$C_{19}H_{10}Br_2O_8S$ 溴邻苯三酚红；溴焦性没食子酸红；BPR	OH, OH, HO, O, OH, Br, C, Br, O, S, O, O	Bi^{3+}：pH=2～3，硝酸，酒红→橙黄 Ca^{2+}，Mg^{2+}，Mn^{2+}：pH10，蓝→红紫 Co^{2+}，Ni^{2+}，Cd^{2+}：pH9.3，氨性缓冲液，蓝→红 Pb^{2+}：pH=5～6，乙酸盐缓冲液，蓝紫→红 RE^{3+}：pH7，乙酸盐缓冲液，蓝→红
212	$C_{19}H_{12}O_7S$ 儿茶酚绿；焦儿茶酚绿；3,6-二羟基-9-(2-磺基苯基)芴-4,5-醌	O, O, HO, OH, SO₃H	RE^{3+}：pH=4～5，淡橄榄绿→淡蓝
213	$C_{19}H_{12}O_8S$ 羟氢醌桃红；羟氢醌磺酞；2-(2,6,7-三羟基-3-氧基-3H-氧杂蒽-9-基)苯磺酸；HH-PINK	HO, O, OH, HO, C, OH, O, S, O, O	Bi^{3+}，Th^{4+}：pH=2.4～3，玫瑰→黄绿
214	$C_{19}H_{12}O_8S$ 邻苯三酚红；邻苯三酚磺酞；焦性没食子酸红；酚红；PR；PGR	OH, OH, HO, O, OH, C, O, S, O, O	Bi^{3+}：pH=2～3，硝酸，红→橙黄 Co^{2+}，Ni^{2+}：pH9.3，氨，蓝→红 Pb^{2+}：pH=5～6，乙酸盐缓冲液，紫→红
215	$C_{19}H_{12}Br_2O_5S$ 溴酚红	HO, OH, Br, C, Br, O, S, O, O	Bi^{3+}：pH=2～3，红→黄橙 Cd^{2+}，Co^{2+}，Mg^{2+}，Mn^{2+}，Ni^{2+}：pH=7～8，蓝紫→红 Pb^{2+}：pH4，蓝→红 RE^{3+}：pH=4～6，浅蓝→红

续表

编号	化学式及名称	结构式	EDTA 直接滴定的主要条件和终点颜色变化
216	$C_{19}H_{12}N_4O_{10}S_2$ 8-羟基-7-(2-羟基-6-硝基-4-磺基-1-萘基偶氮)-5-磺基-喹啉		Fe^{3+};pH=1.5～3,50℃,黄→紫
217	$C_{19}H_{13}N_3O$ 1-(2-吡啶偶氮)-2-菲酚		Co^{2+};pH5.5,黄→粉红
218	$C_{19}H_{13}N_3O_4S$ 8-羟基-5-磺基-7-(1-萘基偶氮)喹啉;萘基偶氮羟啉		Cd^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+};pH=5.5～6.5,乙酸盐缓冲液,黄→红(Pb^{2+}加酒石酸) Cu^{2+};pH=4～6.5,乙酸盐缓冲液,黄→红 Fe^{3+},Th^{4+};pH=3～3.5,黄→红 Ga^{3+}, In^{3+};pH=2～3,(70～80)℃,黄→紫 Tl^{3+};pH=4～4.5,酒石酸,黄→红
219	$C_{19}H_{13}N_3O_4S$ 4-(8-羟基-5-喹啉偶氮)-1-萘磺酸		Cu^{2+};pH4.9,黄→橙或淡红
220	$C_{19}H_{13}N_3O_5S$ 1-(8-羟基-7-喹啉偶氮)-4-磺基-2-萘酚		Ca^{2+},Mg^{2+};pH10,黄→红
221	$C_{19}H_{13}N_3O_7S_2$ 3-(8-羟基-7-喹啉偶氮)-1,5-二磺基萘(二钠盐);偶氮羟啉 S		Cu^{2+};pH10,绿→粉红
222	$C_{19}H_{13}N_3O_7S_2$ 7-(4-磺基-2-萘基偶氮)-8-羟基-5-磺基-喹啉;萘基偶氮羟啉 4S		Ga^{3+}, In^{3+};pH=2～3,(70～80)℃,黄→紫
223	$C_{19}H_{13}N_3O_7S_2$ 8-羟基-7-(5-磺基-2-萘基偶氮)-5-磺基-喹啉;萘基偶氮羟啉 5S		Ga^{3+}, In^{3+};pH=2～3,(70～80)℃,黄→紫

续表

编号	化学式及名称	结构式	EDTA 直接滴定的主要条件和终点颜色变化
224	$C_{19}H_{13}N_3O_7S_2$ 8-羟基-7-(6-磺基-2-萘基偶氮)-5-磺基-喹啉;萘基偶氮羟啉 6S	OH, N, N=N, SO_3H, SO_3H	Ca^{2+},Mg^{2+}:pH10,丙酮,黄→粉红 Cd^{2+},Cu^{2+},Zn^{2+}:pH6,丙酮,黄→粉红
225	$C_{19}H_{13}N_3O_7S_2$ 8-羟基-7-(4-磺基-1-萘基偶氮)-5-磺基喹啉;SNAZOXS	OH, N, N=N, SO_3H, SO_3H	Bi^{3+},Ga^{3+},In^{3+}:pH=2.5～3,硝酸,黄→红紫 Co^{2+},Ni^{2+},Zn^{2+},Cd^{2+}:pH=5～6,乙酸盐或吡啶缓冲液,黄→粉红 Cu^{2+}:pH4.9,乙酸盐缓冲液,黄→粉红　Fe^{3+}:pH2.2,硝酸,黄→紫
226	$C_{19}H_{13}N_3O_{10}S_3$ 8-羟基-7-(5,7-二磺基-2-萘基偶氮)-5-磺基-喹啉;萘基偶氮羟啉 5;7S	OH, N, N=N, SO_3H, SO_3H, SO_3H	Ga^{3+},In^{3+}:pH=2～3,(70～80)℃黄→紫 Tl^{3+}:pH=1.8～2.0,一氯乙酸,酒石酸,黄→紫
227	$C_{19}H_{13}N_3O_{10}S_3$ 8-羟基-7-(4,8-二磺基-2-萘基偶氮)-5-磺基-喹啉,萘基偶氮羟啉 4;8S	OH, N, N=N, SO_3H, SO_3H, SO_3H	Ga^{3+},In^{3+}:pH=2～3,(70～80)℃,黄→紫 Ti^{3+}:pH=1.8～2.0,一氯乙酸,酒石酸,黄→紫
228	$C_{19}H_{14}O_7S$ 邻苯二酚紫;儿茶酚紫,儿茶酚磺酞;PV	HO, OH, OH, OH, C, O, S, O, O	Bi^{3+}:pH=2～3,硝酸,紫→黄 Cd^{2+},Mg^{2+},Zn^{2+}:pH10,氨缓冲液,蓝→淡红紫 Cu^{2+}:pH=5～6.3,乙酸盐缓冲液,蓝→黄 Fe^{3+},In^{3+}:pH=5～6,乙酸盐缓冲液,蓝→黄 Ga^{3+}:pH3.8,乙酸盐缓冲液,蓝→黄 Mn^{2+},Ni^{2+}:pH=8～9.3,氨缓冲液,蓝→红紫(测 Mn^{2+} 加 $NH_2OH \cdot HCl$) Pb^{2+}:pH5.5,六亚甲基四胺,蓝→黄 Th^{4+}:pH=2.5～3.5,硝酸,红→黄
229	$C_{19}H_{15}NO_8$ [(1,4-二羟基-2-蒽醌)甲基]亚氨基二乙酸	O, OH, $CH_2N(CH_2COOH)_2$, O, OH	Ca^{2+}:pH12,淡蓝→蓝紫
230	$C_{19}H_{15}NO_8$ 茜素荧光蓝;[(3,4-二羟基-2-蒽醌)甲基]亚氨基二乙酸	O, OH, OH, $CH_2N(CH_2COOH)_2$, O	Ba^{2+},Ca^{2+},Cd^{2+},Sr^{2+}:pH10,氨缓冲液,蓝→红 Co^{2+},In^{3+}:pH4.3,乙酸盐缓冲液,(70～80)℃,红→黄 Cu^{2+}:pH4.3,乙酸盐缓冲液,红→黄或绿 Pb^{2+},Zn^{2+}:pH4.3,乙酸盐缓冲液,红→黄

续表

编号	化学式及名称	结　构　式	EDTA 直接滴定的主要条件和终点颜色变化
231	$C_{19}H_{15}NO_9$ [(3,4,8-三羟基-2-蒽醌)甲基]亚氨基二乙酸		In^{3+}：pH4，乙酸盐缓冲液，(70～80℃)，红→黄
232	$C_{19}H_{16}N_4O_5$ 甘氨酸萘酚紫；*N*-{[1-羟基-4-(4-硝基苯偶氮)-2-萘基]-甲基}甘氨酸；GNV		Cd^{2+}，Co^{2+}，Cu^{2+}，Mg^{2+}，Mn^{2+}，Ni^{2+}；Zn^{2+}：pH10.5，氨缓冲液，红紫→蓝(测 Mn^{2+}，加 $NH_2OH \cdot HCl$)
233	$C_{19}H_{19}N_3O_5S$ 磺基萘酚偶氮乙氨基甲苯酚；4-(4-乙氨基-6-羟基-3-甲基苯偶氮)-3-羟基-1-磺基萘		Ca^{2+}，Mg^{2+}：pH10，红→蓝
234	$C_{20}H_{10}Cl_2O_5$ 3,6-二氯荧光黄		Cu^{2+}：pH5.5，紫外光照射，黄→绿
235	$C_{20}H_{10}Cl_2O_5$ 4,5-二氯荧光黄		Cu^{2+}：pH5.5，紫外光照射，黄→绿
236	$C_{20}H_{10}Cl_2O_5$ 2',7'-二氯荧光黄		Cu^{2+}：pH5.5，紫外光照射，黄→绿
237	$C_{20}H_{10}Br_2O_7$ 2',7'-二溴-4',5'-二羟基荧光黄		Ni^{2+}，Co^{2+}：pH＝8～9，紫或紫蓝→黄
238	$C_{20}H_{12}O_7$ 羟基氢醌酞；2',3',6',7'-四羟基荧烷；2',7'-二羟基荧光黄；HHP		Bi^{3+}，Th^{4+}，Zr^{4+}：pH＝2～4，高氯酸，红紫→黄带绿荧光 Cd^{2+}，Co^{2+}，Mg^{2+}，Mn^{2+}，Ni^{2+}，Zn^{2+}：pH＝8～10，氨缓冲液，红紫→粉红带强荧光 Cu^{2+}，Pb^{2+}，Hg^{2+}，Re^{3+}，pH＝5～7，六亚甲基四胺，红紫→橙黄

续表

编号	化学式及名称	结　构　式	EDTA 直接滴定的主要条件和终点颜色变化
239	$C_{20}H_{12}O_7$ 3′,4′,5′,6′-四羟基荧烷;4,5-二羟基荧光黄;棓因		Al^{3+}:pH7,六亚甲基四胺;酒精,加热,紫→红 Bi^{3+},Th^{4+}:pH=1～2.3,硝酸,蓝→黄 Cd^{2+},Co^{2+},Ni^{2+},Zn^{2+}:pH7,六亚甲基四胺,紫→红 Ga^{3+}:pH2.8,乙酸缓冲液,蓝→红 Fe^{3+}:pH>4,蓝紫→淡黄 La^{3+}:pH=5.5～6.5,六亚甲基四胺,紫→红 Mn^{2+}:pH8,氨,抗坏血酸,紫→红 Pb^{2+}:pH5 或 10,紫蓝→红 Th^{4+}:pH=2～3,硝酸,紫→黄 V(Ⅳ):pH3.5,抗坏血酸,蓝→粉红 Zr^{4+}:pH1,盐酸,橙→黄
240	$C_{20}H_{12}O_{10}S_2$ 1,4-二羟基-3-(4-磺基苯基)-2-磺基-蒽醌		Th^{4+}:pH=1.4～3.4,粉红→黄
241	$C_{20}H_{12}O_{11}S_2$ 2-苯氧醌茜素-3,4′-二磺酸;2-苯氧-1,4-二羟基蒽醌-3,4′-二磺酸;PQDSA		Th^{4+}:pH=1.4～3.4,粉红→黄
242	$C_{20}H_{13}N_3O_7S$ 铬黑 A;铬坚牢黑 A;播洛铬黑 A 或 AS;亚米茄铬黑 P 或 PA,1-(2-羟基-1-萘基偶氮)-6-硝基-4-磺基-2-萘酚(钠盐)		Cu^{2+},Ni^{2+}:pH10,氨缓冲液,80℃,红→蓝 Mg^{2+},Zn^{2+}:pH10,氨缓冲液,红→蓝 Mn^{2+}:pH10,氨缓冲液,抗坏血酸,红→蓝 Pb^{2+}:pH10,氨缓冲液,酒石酸,加热,红→蓝
243	$C_{20}H_{13}N_3O_7S$ 铬黑 T;羊毛铬黑 T,1-(1-羟基-2-萘偶氮)-6-硝基-4-磺基-2-萘酚(钠盐);EBT;BT		Cd^{2+}:pH=6.8～11.5,氨,红→蓝 In^{3+}:pH=8～10,氨,红→蓝 Mg^{2+}:pH10,氨红→蓝 Mn^{2+}:pH=8～10,氨,抗坏血酸,红→蓝 Pb^{2+}:pH10,氨,酒石酸,红→蓝 Re^{3+}:pH=8～9,氨,酒石酸,红→蓝 Zn^{2+}:pH=6.8～10,氨,红→蓝 Zr^{4+}:(0.5～2)mol·L^{-1}盐酸,100℃,蓝紫→粉红
244	$C_{20}H_{13}N_3O_{12}S_3$ 1,8-二羟基-7-亚硝基-2-(4-磺基-1-萘偶氮)-3,6-二磺基萘		Th^{4+}:pH2.4,硝酸,蓝紫→黄 Zr^{4+}:(0.5～2)mol·L^{-1}盐酸,100℃,蓝紫→粉红
245	$C_{20}H_{13}N_3O_{12}S_3$ 2-(4-磺基-2-亚硝基-1-萘偶氮)变色酸		Zr^{4+}:pH2.4,一氯乙酸,棕红→黄

续表

编号	化学式及名称	结构式	EDTA直接滴定的主要条件和终点颜色变化
246	$C_{20}H_{14}O_5$ 3'-羟基酚酞；儿茶酚蓝；焦儿茶酚蓝		Cd^{2+}，Co^{2+}，Cu^{2+}，Mg^{2+}，Ni^{2+}，Pb^{2+}，Zn^{2+}：pH＝9～10，氨缓冲液，蓝→红
247	$C_{20}H_{14}N_2O_5S$ 钙试剂Ⅰ；铬蓝黑R；搔洛铬暗蓝BS；铬坚牢黑PW；1-(2-羟基-1-萘基偶氮)-4-磺基-2-萘酚（钠盐）		Ca^{2+}：pH11.5，氨或pH＝12.3～13，乙胺，粉红→蓝 Cd^{2+}：pH11.5，氨，粉红→蓝 Mn^{2+}，Mg^{2+}，Zn^{2+}：pH＝10，氨，粉红→蓝（测Mn^{2+}加抗坏血酸）
248	$C_{20}H_{14}N_2O_5S$ 铬蓝黑B；铬黑BT；铬蓝黑；搔洛铬黑6B；1-(1-羟基-2-萘偶氮)-4-磺基-2-萘酚（钠盐）		Mg^{2+}，Zn^{2+}：pH10，氨缓冲液，红→蓝 Ca^{2+}，Cd^{2+}，Mn^{2+}：pH11.5，氨，红→蓝（测Mn^{2+}加抗坏血酸） U(Ⅳ)：pH＝1～2mol・L^{-1}，盐酸，蓝→红 Zr^{4+}，(0.1～0.5)mol・L^{-1}盐酸，蓝→红
249	$C_{20}H_{14}O_6$ 酞紫，邻苯二酚酞		Ca^{2+}，Mg^{2+}，Mn^{2+}，Ni^{2+}，Co^{2+}，Cu^{2+}，Zn^{2+}，Cd^{2+}，Pb^{2+}：pH9.5，氨缓冲液、蓝绿→紫（测Mn^{2+}加抗坏血酸；测Pb^{2+}加酒石酸） La^{3+}：pH＝7.5～7.8，蓝→无色
250	$C_{20}H_{14}N_2O_7S_2$ 偶氮红；4-磺基-2-(4-磺基-1-萘基偶氮)-1-萘酚（二钠盐）		Cu^{2+}：pH11，氨，黄→紫
251	$C_{20}H_{14}N_2O_8S_2$ 1-(1-羟基-8-磺酸-2-萘偶氮)-4-磺酸-2-萘酚（二钠盐）；宫殿坚牢蓝；GGNA或GGNACF		Ca^{2+}：pH12，红→蓝
252	$C_{20}H_{14}N_2O_8S_2$ 4-羟基-3-(1-羟基-4-磺基-2-萘基偶氮)萘-1-磺酸		Mg^{2+}：pH10，蓝→红
253	$C_{20}H_{14}N_2O_8S_2$ 2-羟基-1-(2-羟基-4-磺基-1-萘基偶氮)-3-磺基萘；HSN		Ca^{2+}：pH12，蓝→红

续表

编号	化学式及名称	结构式	EDTA 直接滴定的主要条件和终点颜色变化
254	$C_{20}H_{14}N_2O_{11}S_3$ 羟基萘酚蓝;3-羟基-4-(2-羟基-4-磺基-1-萘偶氮)-2,7-二磺基萘;HNB		Ca^{2+};pH13,红→蓝 Mg^{2+};pH10,氨缓冲液,红→蓝
255	$C_{20}H_{14}N_2O_{11}S_3$ 变色酸 8B 或 F4B;2-(4-磺基-1-萘偶氮)变色酸;SNADNS;SNADNS-4		Th^{4+},Zr^{4+};pH=2~3,硝酸,蓝紫→红
256	$C_{20}H_{14}N_2O_{11}S_3$ 2-(5-磺基-1-萘偶氮)变色酸;SNADNS-5		Th^{4+};pH=2~3,硝酸,蓝紫→红
257	$C_{20}H_{14}N_2O_{11}S_3$ 2-(6-磺基-1-萘偶氮)变色酸;α-SNADNS-6		Th^{4+};pH=2~3,硝酸,蓝紫→红
258	$C_{20}H_{14}N_2O_{11}S_3$ 2-(6-磺基-2-萘偶氮)变色酸;β-SNADNS-6		Th^{4+};pH=2~3,硝酸,蓝紫→红
259	$C_{20}H_{14}N_2O_{15}S_4$ 铍试剂 Ⅰ,2-(8-羟基-3,6-二磺基-1-萘偶氮)变色酸;DSNADNS		Be^{2+};pH=12~13.2,蓝→紫 Mg^{2+};pH10,蓝→紫
260	$C_{20}H_{15}N_3O_8S_2$ 7-氨基-2-(2-羟基-8-磺基-1-萘偶氮)-3-磺基-1-萘酚(二钠盐);丽春红 3R		Cu^{2+};pH=7~8,氨,绿或黄→红
261	$C_{20}H_{15}N_5O_3S_2$ 1-(苯并噻唑-2-基)-3-苯基-5-(4-磺基苯)甲臜;BTPFS		Cu^{2+};pH=4~7 蓝→黄(光度滴定)
262	$C_{20}H_{10}N_4O_5S$ 铬红 B;酸性铬红;4-(2-羟基-4-磺基萘偶氮)-3-甲基-1-苯基-5-羟基吡唑		Ba^{2+},Cd^{2+},Sr^{2+};pH12,红→黄 Ca^{2+},Mg^{2+},Zn^{2+};pH10,氨缓冲液,红→黄 Cu^{2+};pH=2~4.5,一氯乙酸缓冲液,粉红→黄 Ni^{2+};pH=4~6,乙酸盐缓冲液,粉红→黄 Mn^{2+};pH=8~10,氨缓冲液,抗坏血酸,红→黄 Pb^{2+};pH10,氨缓冲液,酒石酸,红→黄

续表

编号	化学式及名称	结构式	EDTA 直接滴定的主要条件和终点颜色变化
263	$C_{20}H_{16}N_4O_6S$ 锌试剂；2-羧基-2′-羟基-5′-磺基偕苯偶氮苯		Zn^{2+}；pH=8.5～9.5，氨缓冲液，蓝→红
264	$C_{20}H_{20}N_2O_{10}$ 3,3′-二羟基联苯胺-*N*,*N*,*N*′,*N*′-四乙酸		Cu^{2+}，Pb^{2+}；pH=4～7，深粉红→淡蓝
265	$C_{20}H_{22}N_2O_{11}$ 钙黄绿素蓝，6,8-双{〔双(羧甲基)-氨基〕甲基}-4-甲基伞形酮		Ba^{2+}，Ca^{2+}，Sr^{2+}；pH=13～14，荧光熄灭
266	$C_{21}H_{14}N_2O_7S$ 钙指示剂；钙红；2-羟基-1-(2-羟基-4-磺基-1-萘偶氮)-3-萘甲酸，HHSNN		Ca^{2+}；pH=12～12.5，红→蓝
267	$C_{21}H_{16}N_4S$ 1,5-双-(2-萘基)硫代卡巴腙，HNDZ		Cd^{2+}，Pb^{2+}；pH=6～9，绿→粉红(萃取指示剂) In^{3+}；pH5，绿→粉红(萃取指示剂) Zn^{2+}；pH4，绿→粉红(萃取指示剂)
268	$C_{21}H_{18}N_4O_7$ 萘酚紫，{〔1-羟基-4-(4-硝基苯偶氮)－2-萘基〕甲基}亚氨基二乙酸		Bi^{3+}；pH=1～3，硝酸，红紫→红橙 Cd^{2+}，Cu^{2+}，Mg^{2+}，Zn^{2+}；pH=10～11，氨，红紫→蓝 Mn^{2+}；pH=10～11，氨，$NH_2OH\cdot HCl$，红紫→蓝 Co^{2+}；pH=10～11，氨(40～50)℃，红紫→蓝
269	$C_{21}H_{21}N_3O_7$ 卡可西林(Cacothelien)		Th^{4+}；pH2.72，无色→亮粉红
270	$C_{21}H_{22}N_4O$ *N*-甲基新菸碱-α′-偶氮-α-萘酚，2-〔3-(1-甲基-2-哌啶)-2-吡啶偶氮〕-1-萘酚		Bi^{3+}；pH1，绿→黄 Ni^{2+}；pH=4～4.2，(70～80)℃，红紫→亮黄

续表

编号	化学式及名称	结构式	EDTA 直接滴定的主要条件和终点颜色变化
271	$C_{21}H_{22}N_4O_2$ *N*-甲基新菸碱-*α'*-偶氮-1,5-二羟基萘,2-〔3-(1-甲基-2-哌啶)-2-吡啶偶氮〕萘-1,5-二羟基	HO, N, N—N, N—CH₃, OH	Bi^{3+}:pH1,绿→粉红
272	$C_{21}H_{22}N_4O_4S$ *N*-甲基新菸碱-*α'*-偶氮-6-磺基-2-萘酚,6-羟基-5-〔3-(1-甲基-2-哌啶)-2-吡啶偶氮〕-2-磺基萘	HO, N, N—N, N—CH₃, SO₃H	Bi^{3+}:pH1,绿→粉红
273	$C_{21}H_{22}H_4O_4S$ 5-羟基-6-〔3-(1-甲基-2-哌啶)-2-吡啶偶氮〕-1-磺酸萘	HO, N, N—N, N—CH₃, SO₃H	Bi^{3+}:pH1,蓝→黄 Cu^{2+}:pH3.4,蓝→黄或黄绿 Tl^{3+}:0.5mol·L^{-1}硝酸,蓝→黄
274	$C_{21}H_{29}N_5O$ *N*-甲基新菸碱-*α'*-偶氮二乙基-*m*-氨基苯酚;3-二乙氨基-2-〔3-(1-甲基-2-哌啶)-2-吡啶偶氮〕苯酚	HO, N, N—N, N—CH₃, N(C₂H₅)₂	Tl^{3+}:pH1,红→黄
275	$C_{22}H_{12}O_{12}S_2$ 铅蓝;6,13-二氢-6,13-二羟基-1,4,8,11-戊省醌-2,9-二磺酸	O, OH, O, SO₃H, HO₃S, O, OH, O	Pb^{2+}:pH=7~8,六次甲基四胺,蓝→红
276	$C_{22}H_{14}O_9$ 铝试剂;铬紫;金精三羧酸(三铵盐或三钠盐)	COOH, COOH, O, OH, C, COOH, OH	Ca^{2+},Mg^{2+}:pH=8.5~10,氨缓冲液,酒红→黄 Al^{3+}:pH4.4,乙酸盐缓冲液,加热,红→蓝紫 Fe^{3+}:pH=1~2,丙酮,紫→淡黄
277	$C_{22}H_{14}Br_2N_4O_{14}S_4$ 二溴磺基偶氮Ⅱ;2,7-双(4-溴-2-磺基苯偶氮)变色酸	SO₃H, OH OH, HO₃S, Br, N—N, N—N, Br, HO₃S, SO₃H	Ba^{2+}:pH=1~2,蓝→紫
278	$C_{22}H_{14}N_6O_{18}S_4$ 2,7-双(4-硝基-2-磺基-1-苯偶氮)变色酸;硝基邻氨基苯磺酸S;偶氮硝铬	SO₃H, OH OH, HO₃S, O₂N, N—N, N—N, NO₂, HO₃S, SO₃H	Ba^{2+}:pH=1~2,蓝→紫
279	$C_{22}H_{15}N_6O_{15}PS_2$ 偶氮氯膦 mN	PO₃H₂, OH OH, NO₂, O₂N, N—N, N—N, HO₃S, SO₃H	轻、重稀土元素:pH=5~6,蓝色→紫红

续表

编号	化学式及名称	结构式	EDTA 直接滴定的主要条件和终点颜色变化
280	$C_{22}H_{16}N_2O_2$ 1-(4-羟基-3-联苯基偶氮)-2-萘酚;HPBN	OH HO —N═N—	Ca^{2+}, Mg^{2+}: pH10，氨缓冲液，橙→紫
281	$C_{22}H_{16}N_4O_{11}S_3$ 2-苯基偶氮-7-(2-磺基苯偶氮)变色酸	SO_3H OH OH —N═N— —N═N— HO_3S SO_3H	Ba^{2+}: pH=1～2，蓝→紫
282	$C_{22}H_{16}Cl_2N_4O_{14}P_2S_2$ 偶氮氯膦Ⅱ;2,7-双(4-氯-2-膦酸苯偶氮)变色酸	PO_3H_2 OH OH H_2O_3P Cl— —N═N— —N═N— —Cl HO_3S SO_3H	Ca^{2+}: pH=9～10.5，蓝→紫
283	$C_{22}H_{18}N_2O_2$ 苏丹蓝 G 或 GA;1-甲基氨基-4-(4-甲基苯氨基)蒽醌(与玫棕酸钠混合使用)	O $NHCH_3$ O NH— —CH_3	Ba^{2+}: pH10，氨缓冲液，蓝紫→黄
284	$C_{22}H_{18}As_2N_4O_{14}S_2$ 偶氮胂Ⅱ;2,7-双(2-胂基苯偶氮)变色酸	AsO_3H_2 OH OH H_2O_3As —N═N— —N═N— HO_3S SO_3H	Mg^{2+}, Ca^{2+}: pH10，氨缓冲液，蓝→红
285	$C_{22}H_{18}As_2N_4O_{14}S_2$ 2,7-双(4-胂基苯偶氮)变色酸	OH OH H_2O_3As— —N═N— —N═N— HO_3S O_3HS H_2O_3As	Mg^{2+}, Ca^{2+}: pH=10～11，蓝→玫瑰红
286	$C_{22}H_{20}N_2$ 4,4′-二氨基-3,3′-二甲基-1,1′-联萘+赤血盐;DMN	H_2N— —NH_2 CH_3 CH_3	Zn^{2+}: pH5，乙酸盐缓冲液，$Fe[(CN)_6]^{3-}$，红紫→微灰绿
287	$C_{22}H_{20}N_2O_{12}$ 3,3′-二羧基二苯基-4,4′-双亚氨基-二乙酸	$N(CH_2COOH)_2$ —COOH —COOH $N(CH_2COOH)_2$	Cu^{2+}: pH=4～10，荧光出现 Ca^{2+}: pH>12，荧光出现
288	$C_{22}H_{20}O_{12}$ 胭脂红酸	CH_3 O OH HO— —$CO(CH_2OH)_4CH_3$ HOOC O OH	RE^{3+}: pH3.7，盐酸+甘氨酸，热溶液，或 pH7，吡啶，紫→黄 Th^{4+}: pH2，盐酸+甘氨酸，热溶液，蓝紫→黄 Tl^{3+}: pH3.7，热溶液，紫→黄 Zr^{4+}: 2mol·L^{-1}盐酸，蓝紫→粉红

续表

编号	化学式及名称	结构式	EDTA 直接滴定的主要条件和终点颜色变化
289	$C_{22}H_{23}N_2O_3$ 四环素	H_3C OH $N(CH_3)_2$ OH $CONH_2$ OH O HO O OH	Ca^{2+}, Cd^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+}, Zn^{2+}: pH10, 淡黄绿色荧光熄灭
290	$C_{22}H_{24}N_2O_{10}$ 〔(3,3′-二甲氧基-4,4′-联次苯基)双亚氨基〕二乙酸;二邻茴香胺-*N*,*N*,*N*′,*N*′-四乙酸	$N(CH_2COOH)_2$ OCH_3 OCH_3 $N(CH_2COOH)_2$	Cu^{2+}: pH=4～10, 荧光出现 Hg^{2+}: pH4, 荧光出现
291	$C_{23}H_{15}NO_4$ 羟喹蓝; α-(8-羟基-5-喹啉基)-α-(4-氧基-2,5-环己二烯)-2-甲基苯甲酸	O C COOH N OH	Cd^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Mg^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{4+}: pH10, 氨缓冲液, 粉红→蓝
292	$C_{23}H_{15}N_3O$ 1-(2-喹啉偶氮)-2-羟基菲; QAP	N N=N OH	Cu^{2+}: pH = 6～8.9, (20～50)℃, 黄→蓝 Hg^{2+}: pH7, (20～60)℃, 粉红→黄 Co^{2+}: pH = 7.6～9.4, (20～60)℃, 粉红→黄
293	$C_{23}H_{16}Cl_2O_6$ 搔洛铬天青精 BS; 铬天青 B; 酸性铬纯蓝, 2″,6″-二氯-4′-羟基-5,5′-二羧基-3,3′-二甲基品红酮	COOH COOH O OH H_3C C CH_3 Cl Cl	Fe^{3+}: pH=2～4, 深蓝→黄或无色 Th^{4+}: pH=3.5～5.5, 深紫→亮棕 Al^{3+}: pH=1～4, 加热, 紫→黄
294	$C_{23}H_{16}Cl_2O_9S$ 铬天青 S; 铬菁醇 S; 铬天蓝 S; 3″-磺基-2″,6″-二氯-3,3′-二甲基-4′-羟基-5,5′-二羧基品红酮(三钠盐)	COOH COOH O OH H_3C C CH_3 Cl Cl SO_3H	Al^{3+}: pH4, 乙酸盐缓冲液, 加热, 紫蓝→黄橙 Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}: pH=10～11, 氨, 红→黄 Cu^{2+}: pH=6～6.5, 乙酸盐缓冲液, 蓝紫→黄(绿) Ni^{2+}: pH=8～11, 吡啶氨溶液, 蓝→黄 Fe^{3+}: pH=2～3, 一氯乙酸, 蓝→橙 Th^{4+}: pH=2～3, 硝酸, 红紫→橙 Zr^{4+}: pH2, 红紫→橙 RE^{3+}, pH8, 氨缓冲液, 紫蓝→黄 V(Ⅳ): pH4, 乙酸盐缓冲液, 蓝紫→橙

续表

编号	化学式及名称	结构式	EDTA 直接滴定的主要条件和终点颜色变化
295	$C_{23}H_{16}Cl_3N_3O_5S$ 亚米茄铬蓝绿 BL；8-(4-甲基苯基氨基)-2-(3,5,6-三氯-2-羟基苯偶氮)-5-磺-1-萘酚（钠盐）		Ca^{2+}，Mg^{2+}：pH10，氨缓冲液，乙醇或丙酮，60℃，红→蓝
296	$C_{23}H_{17}ClN_4O_5S$ 铬坚牢绿 B；搔洛铬绿 V；2-氯-5-[5-羟基-4-(2-羟基-1-萘偶氮)-2-甲基苯偶氮]苯磺酸（钠盐）		Mn^{2+}：pH11，氨，抗坏血酸，紫→蓝 Zn^{2+}：pH11，氨，紫→蓝
297	$C_{23}H_{18}O_9S$ 铬菁 R，红色素苷 R 铬菁 RC，2″-磺基-3,3′-二甲基-4′-羟基-5,5′-二羧基品红酮（三钠盐）		Al^{3+}：pH＝5～6.3，乙酸盐缓冲液，红紫→黄 Ca^{2+}：pH11.5，氨，紫→黄 Cu^{2+}，Mg^{2+}：pH10，氨缓冲液，紫→黄 Fe^{3+}：pH＝2～3，一氯乙酸，加热，紫→橙 Th^{4+}：pH＝2～2.5，硝酸，紫→红 Zr^{4+}：pH＝1.3～1.5，盐酸，粉红→无色
298	$C_{23}H_{18}O_{12}S_2$ 坳矾铬；2″,4″-磺基-3,3′-二甲基-4′-羟基-5,5′-二羧基品红酮（二铵盐）		Fe^{3+}：pH＝1.5～2.5，蓝→红
299	$C_{23}H_{19}N_5O_5$ 2-[(2-羟基-5-硝基苯)偶氮]-4,5-二苯脒唑·乙酸；HPADI		Zn^{2+}，Cd^{2+}，Mn^{2+}：pH10，蓝紫→红 Pb^{2+}：pH5，紫→橙
300	$C_{24}H_{18}ClN_4O_{12}PS_2\cdot4H_2O$ 偶氮氯膦 mA		Ni^{2+}：pH＝5～6，纯蓝→红紫色
301	$C_{24}H_{28}NO_{10}$ [(3,3′-二乙氧基-4,4′-联次苯基)双亚氨基]二乙酸		Cu^{2+}：pH＝4～10，荧光出现 Hg^{2+}：pH4，荧光出现

续表

编号	化学式及名称	结构式	EDTA 直接滴定的主要条件和终点颜色变化
302	$C_{25}H_{17}N_5O_8S_2$ 2-(8-喹啉偶氮)-7-苯偶氮-1,8-二羟萘-3,6-二磺酸;QAPAC	N; N=N; OH OH; —N=N—; HO_3S; SO_3H	大量 Mg^{2+} 存在下测定 Ca^{2+}
303	$C_{25}H_{20}O_9$ 3,3′,3″-三甲基-4′,4″-二羟基-5,5′,5″-三羧基品红酮	O; COOH; COOH; OH; H_3C; C; CH_3; H_3C; COOH; OH	Fe^{3+}:pH=2～3,90℃,红紫→橙
304	$C_{25}H_{21}N_3O_3$ 二甲苯胺蓝Ⅱ,3-羟基-4-(2-羟基苯偶氮)-2-萘-2′,4′-二甲苯胺酰	CH_3; H_3C—; —NHCO—; OH; HO; —N=N—	Mg^{2+}:pH=10～10.5,硼酸钠缓冲液,(30～80)%甲醇,橙→蓝紫
305	$C_{26}H_{18}N_4O_6S$ 酸性茜素黑SE;2,6-双(2-羟基-1-萘基偶氮)-4-磺基苯酚	OH; OH; HO; —N=N—; —N=N—; SO_3H	Ca^{2+}:pH=11～12,红→蓝 Mg^{2+}:pH10,紫→青蓝 Th^{4+}:pH4,红→橙 Ni^{2+},Zn^{2+}:pH11.5,加热,紫→青蓝 Mn^{2+}:pH11.5,氨,NH_2OH·HCl,紫→蓝
306	$C_{26}H_{18}N_4O_9S_2$ 酸性茜素黑SN;1-〔2-羟基-3-(2-羟基-1-萘偶氮)-5-磺基苯偶氮〕-6-磺基-2-萘酚	OH; OH; HO; —N=N—; —N=N—; SO_3H; SO_3H	Ba^{2+},Ca^{2+}:pH11.5,氨,红→蓝 Cd^{2+}:pH8.5,硼酸钠缓冲液,红→蓝 Mg^{2+},Ni^{2+}:pH10,氨缓冲液,紫→蓝 Mn^{2+}:pH10,氨缓冲液,NH_2OH·HCl,红→橙 Th^{4+}:pH4,红→橙 Zn^{2+}:pH11.5,氨缓冲液,紫→蓝
307	$C_{26}H_{20}N_4O_{10}S_2$ 偶氮茋;偶氮茋R,4,4′-双(3,4-二羟基苯偶氮)-2,2′-茋二磺酸	HO; HO—; —N=N—; SO_3H HO_3S; —CH=CH—; OH; —N=N—; —OH	Bi^{3+},Th^{4+}:pH3.8,乙酸盐缓冲液,紫→黄
308	$C_{26}H_{20}Cl_2N_2O_9$ 双〔(羧基甲基)氨基甲基〕-4′,5′-二氯荧光黄	HO; O; OH; $HOOCH_2CHNH_2C$; C; CH_2NHCH_2COOH; O; C=O; Cl; Cl	Cu^{2+}:pH=5～7,荧光出现 Co^{2+},Ni^{2+}:pH=9～10,荧光出现

续表

编号	化学式及名称	结构式	EDTA直接滴定的主要条件和终点颜色变化
309	$C_{26}H_{22}O_9$ 3,3′,2″,6″-四甲基-5,5′,5″-三羧基-4′,4″-二羟基品红酮		Ca^{2+},Mg^{2+},Ni^{2+}:pH11,红→绿 Cu^{2+}:pH8,红→橙 Th^{4+}:pH4.8,紫→红 V(Ⅳ):pH4,紫→红
310	$C_{27}H_{18}N_4O_8S$ 钻石绿 3G 或 SSA 或 BW;3-[4-(1,8-二羟基-4-磺基-2-萘偶氮)-1-萘偶氮]水杨酸(钠盐)		Ca^{2+}:pH=11.5～13,红→紫 Sr^{2+}:pH11.5,氨,红→紫
311	$C_{27}H_{18}N_4O_8S$ 5-[4-(1,8-二羟基-4-磺基-2-萘偶氮)-1-萘偶氮]水杨酸(钠盐)		Ca^{2+}:pH=11.5～13,红→紫 Sr^{2+}:pH11.5,氨,红→紫
312	$C_{27}H_{18}N_4O_8S$ 3-羟基-4-[2-羟基-3-(3-硝基苯基氨基甲酰基)-1-萘偶氮]-1-磺基萘(二钠盐)		Ca^{2+}:pH=12～13,酒红→蓝紫 Mg^{2+}:pH10,蓝紫→绿蓝
313	$C_{27}H_{27}NO_6$ 搔洛铬亮紫 RS;4″-二乙基氨基-3,3′,-二甲基-4′-羟基-5,5′-二羧基品红酮		Fe^{3+}:pH=1.7～2.4,淡蓝紫→淡黄或无色
314	$C_{27}H_{28}N_2O_9S$ 甘氨酸甲酚红;3′,3″-双(羧甲基氨基甲基)-5′,5″-二甲酚磺酞(钠盐);GCR		Cu^{2+}:pH=4～5,六次甲基四胺,红→黄或绿
315	$C_{28}H_{20}N_4O_{16}S_2$ 偶氮芪桔 I;4,4′-双(2-羧基-4,5,6-三羟基苯偶氮)芪-2,2′-二磺酸		Zr^{4+}:2mol·L^{-1},盐酸,紫→黄

续表

编号	化学式及名称	结构式	EDTA 直接滴定的主要条件和终点颜色变化
316	$C_{28}H_{21}N_5O_6S_4$ 达旦黄		Mg^{2+}:pH10,玫瑰→橙
317	$C_{28}H_{22}N_4O_6$ 10,10'-二甲基-9,9'-联吖啶二硝酸盐,光泽精		Cu^{2+}:pH=10~11,氨,荧光出现
318	$C_{28}H_{26}N_2O_9$ 甲基钙黄绿素		Cu^{2+},Mn^{2+}:pH9.5,荧光熄灭
319	$C_{30}H_{18}N_6O_{21}S_6$ 环-三-7-(1-偶氮-8-羟基萘-3,6-二磺酸);钙色素		Ca^{2+}:pH=11~13,红→蓝
320	$C_{30}H_{20}N_4O_{11}S_3$ 8-(2-羟基-1-萘偶氮)-2-(4-磺基-1-萘偶氮)-1-萘酚-3,6-二磺酸(三钠盐);坚牢媊吸黑 F		Cu^{2+}:pH=10~11.5,氨,紫→绿或黄
321	$C_{30}H_{20}N_4O_{13}S_4$ 1-[4-(6,8-二磺基-2-萘基偶氮)-1-萘基偶氮]-2-羟基萘-3,6-二磺酸		Cu^{2+}:pH=4.7~10.6,紫→蓝
322	$C_{30}H_{20}N_4O_{14}S_4$ 2,7-双(4-磺基萘偶氮)变色酸;di-SNADNS;di-SNADNS-4		Th^{4+}:pH=2~3,硝酸,蓝→红

续表

编号	化学式及名称	结构式	EDTA 直接滴定的主要条件和终点颜色变化
323	$C_{30}H_{26}N_2O_{13}$ 钙黄绿素 W；钙黄绿素；荧光黄络合剂	HO; O; OH; $(HOOCH_2C)_2NH_2C$; C; $CH_2N(CH_2COOH)_2$; O; C═O	Ca^{2+}，Sr^{2+}，Ba^{2+}：pH>12，亮紫绿→近无色
324	$C_{30}H_{26}N_2O_{13}$ 3，6-二羟基-2，4-双〔*N*，*N'*-二(羧基甲基氨基)〕荧光素	$CH_2N(CH_2COOH)_2$; HO; O; OH; C; $CH_2N(CH_2COOH)_2$; O; C═O	Ca^{2+}：pH>12，荧光熄灭
325	$C_{30}H_{28}N_2O_{12}$ 酚酞络合宗，3′，3″-双{〔双(羧基甲基)氨基〕甲基}酚酞(与钙荧素合用)	$(HOOCH_2C)_2NCH_2$; $CH_2N(CH_2COOH)_2$; HO; OH; C; O; C═O	Ca^{2+}：pH>12，淡黄→紫红
326	$C_{31}H_{23}ClN_2O_9$ 铬酸绿 GG；铬绿 G；5″-(3-甲基-4-羟基-5-羧基-1-苯偶氮)-2″-氯-4′-羟基-3，3′-二甲基-5，5′-二羧基品红酮	CH_3; CH_3; HO; O; HOOC; C; COOH; CH_3; Cl; N═N; OH; COOH	Mg^{2+}，Ca^{2+}，Ni^{2+}：pH11，红→绿 Cu^{2+}：pH8，氨缓冲液，红→橙 Th^{4+}：pH4.8，紫→红 VO^{2+}：pH4，紫→红
327	$C_{31}H_{32}N_2O_{13}S$ 3，3′-双〔*N*，*N*-二(羧基甲基)-氨基甲基〕邻甲酚磺酞；二甲酚橙 XO	CH_3; CH_3; HO; OH; $(HOOCH_2C)_2NH_2C$; C; $CH_2N(CH_2COOH)_2$; O; S═O; O	Bi^{3+}：pH=1～3，硝酸，红→黄 Ca^{2+}：pH10.5，氨缓冲液，蓝紫→灰 Cd^{2+}，Co^{2+}，Cu^{2+}，Pb^{2+}，RE^{3+}，Zn^{2+}，Hg^{2+}，Y^{3+}：pH=5～6，六亚甲基四胺或乙酸盐缓冲液，红→黄 Fe^{3+}：pH=1～1.5，硝酸，热溶液，蓝紫→黄 In^{3+}：pH=3～4.5，乙酸盐缓冲液，红紫→黄 Mg^{2+}：pH10.5，氨缓冲液，红→淡灰 Mn^{2+}：pH10，氨缓冲液，紫→淡灰 Sc^{3+}：pH=2.2～5.0，硝酸或乙酸盐缓冲液，红→黄 Th^{4+}：pH=1.6～3.5，硝酸，粉红→黄 U(Ⅳ)：pH=1.7～2.2，红→黄 V(Ⅴ)：pH1.8，红→黄 Zr^{4+}，1mol·L^{-1}盐酸，加热，红→黄

续表

编号	化学式及名称	结　构　式	EDTA 直接滴定的主要条件和终点颜色变化
328	$C_{31}H_{32}N_2O_{13}S$ 二甲酚橙		Zn^{2+}：pH＝5～6，红→亮黄 Pb^{2+}：黄→红
329	$C_{32}H_{24}N_6O_{18}S_5$ 双〔3-(8-氨基-1-羟基-3,6-二磺基-2-萘偶氮)-4-羟基苯基〕砜；偶氮砜		In^{3+}：pH5，乙酸盐缓冲液，紫→红 Sc^{3+}：pH＝5～5.4，乙酸盐缓冲液，紫→红
330	$C_{32}H_{24}N_6O_6S_2$ 刚果红		Hg^{2+}：pH5.5，乙酸缓冲液，紫蓝→红
331	$C_{32}H_{32}N_2O_{12}$ 金属酞；酞紫；邻甲酚酞络合剂；3′,3″-双{〔双(羧基甲基)氨基〕甲基}酚酞；PC		Ba^{2+}，Sr^{2+}：pH＝10.5～11，氨，红→玫瑰 Ca^{2+}，Mg^{2+}：pH＝10～11，氨，红→玫瑰 Cd^{2+}：pH10，氨缓冲液，酒精，粉红→无色
332	$C_{33}H_{40}N_2O_9S$ 甘氨酸百里酚蓝，3′,3″-双{〔(羧基甲基)氨基〕甲基}-5′,5″-二异丙基-2′,2″-二甲基酚磺酞（钠盐）		Cu^{2+}，Zn^{2+}：pH＝5～6，六亚甲基四胺缓冲液，蓝→黄
333	$C_{34}H_{24}N_4O_{22}S_6$ 4,4′-双(1,8-二羟基-3,6-二磺基-2-萘偶氮)芪-2,2′-二磺酸；偶氮芪络		Sc^{3+}：pH＝1.5～2.5 或 4.5，青→玫瑰
334	$C_{36}H_{25}N_5O_{10}S_3$ 6-苯基氨基-2-〔4-(4,7-二磺基-1-萘偶氮)-1-萘偶氮〕-1-萘酚-3-磺酸（三钠盐）；亮刚果蓝 BFI		Pb^{2+}：pH＝6～7.5，红→蓝

续表

编号	化学式及名称	结构式	EDTA 直接滴定的主要条件和终点颜色变化
335	$C_{37}H_{44}N_2O_{13}S$ 甲基百里酚蓝，3′，3″-双{[(羧基甲基)氨基]甲基}-5′，5″-二异丙基-2′，2″-二甲基酚磺酞(钠盐)		Ba^{2+}：pH＝10～11，氨，蓝→灰 Ca^{2+}；Sr^{2+}，pH12，蓝→灰或无色 Bi^{3+}，Th^{4+}：pH＝1～3，硝酸，蓝→黄 Cd^{2+}，Hg^{2+}，Mn^{2+}，Pb^{2+}，Zn^{2+}，Re^{3+}：pH＝5～6，六亚甲基四胺缓冲液，蓝→黄 Cu^{2+}，Mg^{2+}：pH11.5，氨，蓝→灰或无色 Fe^{2+}：pH＝4.5～6，六亚甲基四胺缓冲液，蓝→黄 In^{3+}：pH＝3～4，乙酸盐缓冲液，蓝→黄 Sc^{3+}：pH2.2，HNO_3 或 pH6，吡啶，蓝→黄 Sn^{2+}：pH＝5.5～6，吡啶-乙酸缓冲液，蓝→黄 Tl^{3+}：pH＝7～10，酒石酸，红→蓝 Zr^{4+}：pH＝0～2.3，一氯乙酸，加热，蓝→黄 Nb：pH＝5～6，六亚甲基四胺，蓝→黄
336	$C_{38}H_{44}N_2O_{12}$ 百里香酚酞络合剂，TPC		Ba^{2+}，Sr^{2+}，Mg^{2+}：pH＝10～11，蓝→绿黄 Ag^{+}：pH＝10～11，氨，二甲基黄，蓝→亮绿 Ca^{2+}：pH＝10.5～12，蓝→无色 Mn^{2+}：pH10，氨缓冲液，$NH_2OH \cdot HCl$，蓝→淡粉红
337	$C_{40}H_{27}N_7O_{13}S_4$ 爱利阿米那蓝 FFL		Th^{4+}：pH＝2.5～3.5，硝酸，70℃，玫瑰→蓝
338	$C_{42}H_{26}N_4O_{10}$ 3′，3″-双(3-羧基-2-羟基-1-萘偶氮)酚酞		Mg^{2+}：pH10，红→蓝 Ca^{2+}：pH＞12，红→蓝紫

二、指示剂的酸效应系数

表 12-7　金属指示剂在不同 pH 值时的酸效应系数[$\lg\alpha_{In(H)}$]

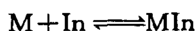
指示剂 \ pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$C_4H_3N_3O_4$，紫尿酸	25.2	22.2	19.2	16.2	13.7	11.6	9.6	7.6	5.6	3.9	2.5	1.5	0.6	0.1
C_5H_8O，乙酰丙酮	8.0	7.0	6.0	5.0	4.0	3.0	2.0	1.0	3.0					
$C_6H_6O_3$，麦芽糖醇	9.5	8.5	7.5	6.5	5.5	4.5	3.5	2.5	1.5	0.6	0.1			
$C_6H_6O_4$，曲酸	6.8	5.8	4.8	3.8	2.8	1.8	0.9	0.1						
$C_6H_6O_8S_2$，钛铁试剂	18.3	16.3	14.3	12.3	10.3	8.3	6.3	4.8	3.6	2.6	1.6	0.7	0.1	
$C_6H_6N_2O$，2-醛肟-吡啶	11.7	9.7	7.8	6.2	5.2	4.2	3.2	2.2	1.2	0.4				
$C_6H_{10}O_3$，乙酰乙酸乙酯		9.8	8.8	7.8	6.8	5.8	4.8	3.8	2.8	1.8	0.9	0.2		
$C_6H_{12}N_2O_2S_2$，HEDO	22.6	20.6	18.6	16.6	14.6	12.6	10.6	8.6	6.6	4.6	3.1	1.9	1.0	0.3
$C_7H_6O_3$，水杨酸	14.6	12.6	11.1	9.9	8.9	7.9	6.9	5.9	4.9	3.9	2.9	1.9	1.0	0.2
$C_7H_6O_6S$，磺基水杨酸	12.3	10.3	8.9	7.7	6.7	5.7	4.7	3.7	2.7	1.7	0.8	0.2		
$C_8H_8O_3$，邻甲基水杨酸	15.5	13.5	11.9	10.6	9.6	8.6	7.6	6.6	5.6	4.6	3.6	2.6	1.6	0.7
$C_8H_8N_6O_6$，红紫酸铵						7.7	5.7	3.7	1.9	0.7	0.1			
$C_8H_9N_3O_2$，水杨醛半卡巴腙				5.7	4.7	3.7	2.7	1.7	0.8	0.2				
$C_9H_6INO_4S$，高铁试剂	7.9	6.0	4.4	3.4	2.4	1.4	0.5	0.1						
C_9H_7NO，8-羟基喹啉	12.9	10.9	8.9	6.9	5.2	3.9	2.9	1.9	1.0	0.3				
$C_9H_7N_3O_2S$，TAR	14.3	12.0	10.0	8.0	6.0	4.2	2.9	1.8	0.9	0.1				
$C_{10}H_7NO_8S_2$，亚硝基 R 盐			4.1	3.1	2.1	1.1	0.4							
$C_{11}H_8O_3$，3-HNA-2	13.0	11.1	9.6	8.5	7.5	6.5	5.5	4.5	3.5	2.5	1.5	0.6	0.1	
$C_{11}H_9N_3O_2$，PAR	14.0	11.0	9.3	8.0	6.9	5.9	4.9	3.9	2.9	1.9	1.0	0.3		
$C_{11}H_{11}N_3O_2S$，MTAHA	7.0	6.0	5.0	4.0	3.0	2.0	1.0	0.3						
$C_{11}H_{11}N_4OS$，TAM	9.8	7.8	6.0	4.7	3.7	2.7	1.7	0.7	0.2					
$C_{12}H_{10}N_2O_2$，DHAB	17.3	15.3	13.3	11.3	9.3	7.3	5.3	3.7	2.5	1.5	0.6			
$C_{12}H_{10}N_2O_3$，HBR	24.5	21.5	18.5	15.5	12.5	9.5	7.1	5.0	3.2	2.2	1.2	0.4		
$C_{12}H_{11}N_3O$，PAC	9.8	7.8	6.3	5.2	4.2	3.2	2.2	1.2	0.4	0.1				
$C_{13}H_9N_3OS$，TAN	8.4	7.1	6.1	5.1	4.1	3.1	2.1	1.1	0.4					
$C_{13}H_9N_3O_4S_2$，TAN-6S	6.9	5.9	4.9	3.9	2.9	1.9	1.0	0.1						
$C_{13}H_{11}NO_2$，BPHA	7.2	6.2	5.2	4.2	3.2	2.2	1.2	0.4						
$C_{13}H_{12}N_4S$，双硫腙	3.7	2.7	1.7	0.8	0.2									
$C_{13}H_{14}N_4$，PAMA	4.5	2.8	1.5	0.6	0.1									
$C_{13}H_{14}N_4O$，二苯氨基脲	7.0	6.0	5.0	4.0	3.0	2.0	1.0	0.3						
$C_{14}H_8O_7S$，ARS		12.5	10.5	8.5	6.6	5.1	4.0	3.0	2.0	1.0	0.3			
$C_{15}H_9N_5O_9S$，HDNPAZOXS	19.8	16.8	14.1	11.8	9.8	7.8	5.8	4.1	2.7	1.7	0.8	0.2		
$C_{15}H_{10}O_7$，桑色素	12.0	10.0	8.0	6.0	4.2	2.8	1.7	0.8	0.2					
$C_{15}H_{11}N_3O$，*o*-PAN			9.2	8.2	7.2	6.2	5.2	4.2	3.2	2.2	1.2	0.4		
$C_{15}H_{11}N_3O$，*p*-PAN	10.1	8.1	6.4	5.1	4.1	3.1	2.1	1.1	0.4					
$C_{16}H_{11}ClN_2O_9S_2$，铬蓝 SE	27.4	24.4	21.4	18.4	15.4	12.4	9.4	6.7	4.4	2.4	1.1	0.2		
$C_{16}H_{11}N_3O_7S$，酸性茜素黑 R	22.1	19.1	16.1	13.5	11.3	9.2	7.2	5.2	3.2	1.3	0.2			
$C_{16}H_{12}N_2O_2$，HBN	18.1	16.1	14.1	12.1	10.1	8.1	6.2	4.6	3.4	2.4	1.4	0.5	0.1	
$C_{16}H_{12}N_2O_6S$，铬黑 PV	19.1	16.1	13.1	10.4	8.0	6.0	4.3	3.0	2.0	1.0	0.3			
$C_{16}H_{12}N_2O_8S_2$，铬变酸 2R	8.3	7.3	6.3	5.3	4.3	3.3	2.3	1.3	0.5					
$C_{16}H_{12}N_2O_9S_2$，酸性铬深蓝	26.3	23.3	20.3	17.3	14.3	11.3	8.3	5.8	3.9	2.4	1.4	0.6		
$C_{16}H_{12}N_2O_{12}S_3$，酸性铬蓝 K	28.5	25.5	22.5	19.5	16.5	13.5	11.0	8.8	6.8	5.0	3.6	2.6	1.6	0.7
$C_{16}H_{13}AsN_2O_{10}S_2$，钍试剂			14.9	12.3	10.1	8.1	6.1	4.3	2.9	1.8	0.9	0.2		
$C_{16}H_{13}AsN_2O_{11}S_2$，偶氮胂 I	29.5	25.1	21.6	18.4	15.4	12.4	9.4	6.8	4.5	2.6	1.1	0.3		
$C_{16}H_{13}N_3O_8S_2$，HBANS-3，6				12.3	10.3	8.3	6.3	4.4	3.0	1.9	1.0	0.3		
$C_{16}H_{13}N_3O_8S_2$ HBANS-5，7				11.0	9.0	7.0	5.1	3.7	2.6	1.6	0.7	0.1		
$C_{17}H_{14}N_2O_5S$，钙镁试剂	18.5	16.5	14.5	12.5	10.5	8.5	6.5	4.8	3.4	2.4	1.4	0.5		
$C_{17}H_{20}N_4O_2$，MAAR	15.3	13.3	11.3	9.3	7.5	6.1	5.1	4.1	3.1	2.1	1.1	0.4		
$C_{18}H_{14}N_2O_3$，HPBR	23.2	20.2	17.2	14.2	11.2	8.2	5.7	3.8	2.4	1.4	0.6			

续表

指示剂 \ pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$C_{18}H_{15}AsN_6O_8S$,铅试剂	22.3	19.3	16.3	13.3	10.6	8.2	6.2	4.3	2.8	1.7	0.8	0.2		
$C_{18}H_{20}N_2O_6$,EHPG	33.7	29.7	25.7	21.7	17.7	13.8	10.3	7.3	4.7	2.5	1.0	0.3		
$C_{19}H_{10}Br_2O_8S$,BPR	21.8	18.8	15.8	12.9	10.4	8.4	6.4	4.4	2.6	1.3	0.5	0.1		
$C_{19}H_{12}O_8S$,邻苯三酚红	26.5	22.5	19.1	16.0	13.0	10.3	7.7	5.7	3.7	2.1	1.0	0.3		
$C_{19}H_{13}N_3O_4S$,萘基偶氮羟啉			4.8	3.5	2.5	1.5	0.6	0.1						
$C_{19}H_{13}N_3O_7S_2$,萘基偶氮羟啉 6S	8.5	6.5	4.8	3.5	2.4	1.4	0.6	0.1						
$C_{19}H_{13}N_3O_7S_2$,SNAZOXS	8.0	6.0	4.3	3.0	2.0	1.0	0.3							
$C_{19}H_{14}O_7S$,邻苯二酚紫	26.3	23.3	20.3	17.3	14.3	11.3	8.3	5.7	3.5	1.9	0.8	0.2		
$C_{20}H_{13}N_3O_7S$,铬黑 A				11.2	9.2	7.4	6.1	5.0	4.0	3.0	2.0	1.0	0.3	
$C_{20}H_{13}N_3O_7S$,铬黑 T				10.2	7.9	6.0	4.6	3.6	2.6	1.6	0.7	0.1		
$C_{20}H_{14}N_2O_5S$,铬蓝黑 B				10.7	8.7	6.9	5.5	4.5	3.5	2.5	1.5	0.6	0.1	
$C_{20}H_{14}N_2O_5S$,钙试剂 I				12.5	10.5	8.5	6.8	5.6	4.5	3.5	2.5	1.5	0.6	
$C_{20}H_{14}N_2O_8S$,宫殿坚牢蓝 GGNA		17.8	15.8	13.8	11.8	9.8	7.8	5.8	4.2	2.9	1.9	1.0	0.3	
$C_{20}H_{14}N_2O_{15}S_4$,DSNADNS	25.4	20.6	16.0	12.1	8.7	6.1	4.2	2.9	1.9	1.0	0.3			
$C_{20}H_{16}N_4O_6S$,锌试剂				4.9	3.4	2.3	1.3	0.5	0.1					
$C_{22}H_{16}N_2O_2$,HPBN	17.8	15.8	13.8	11.8	9.8	7.8	5.8	4.1	2.8	1.8	0.9	0.2		
$C_{22}H_{16}Cl_2O_9S$,铬天青 S	15.7	12.9	10.4	8.4	6.8	5.5	4.5	3.5	2.5	1.5	0.6	0.1		
$C_{23}H_{17}ClN_4O_5S$,播洛铬绿 V	19.5	16.5	13.7	11.5	9.4	7.4	5.4	3.4	1.6	0.4				
$C_{23}H_{18}O_9S$,铬菁 R	16.3	13.8	11.6	9.6	7.6	6.0	4.8	3.8	2.8	1.8	0.9	0.2		
$C_{27}H_{28}N_2O_9S$,GCR	32.7	27.8	23.2	19.2	15.6	12.3	9.6	7.2	5.2	3.2	1.6	0.5	0.1	
$C_{31}H_{32}N_2O_{13}S$,二甲酚橙	29.9	25.0	20.5	17.1	14.1	11.1	8.8	6.7	4.7	2.9	1.3	0.5		
$C_{32}H_{32}N_2O_{12}$,金属酞	37.3	31.5	26.5	22.2	18.2	14.2	10.5	7.6	5.4	3.4	1.5	0.3		
$C_{37}H_{44}N_2O_{13}S$,MTB			24.3	20.3	16.9	13.8	11.0	8.6	6.6	4.6	2.8	1.4	0.5	0.1
$C_{38}H_{44}N_2O_{12}$,TBC					9.7	7.7	5.9	4.3	3.3	2.3	1.3	0.5		

三、指示剂变色点的 pM_{trans} 值

金属指示剂(In)与金属离子(M)络合,生成络合物(MIn)



$$M + In \rightleftharpoons MIn$$

平衡常数:

$$K_{MIn} = \frac{[MIn]}{[M][In]}$$

若只考虑指示剂的酸效应,则条件常数:

$$K'_{MIn} = \frac{[MIn]}{[M][In']}$$

当溶液中[MIn]=[In′]时,指示剂颜色发生转变(transition)

此即指示剂的变色点 $pM_{trans} = \lg K'_{MIn}$。

指示剂的变色点 pM_{trans} 值见表 12-8。

表 12-8 指示剂变色点的 pM_{trans} 值

不同指示剂的 pM_{trans} 值是按被测金属归类的。若金属离子和指示剂的反应比为 1∶2,则变色点取决于指示剂的浓度。pM_{trans} 值是对指示剂的浓度 $10^{-5}mol \cdot L^{-1}$ 而言。指示剂符号参见表 12-6,表 12-7。

指示剂 \ pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Ag^+														
1-(2-噻唑偶氮)-2-萘酚	0.3	1.6	2.6	3.6	4.6	5.6	6.6	7.6	8.3	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7
Al^{3+}														
铬紫 B				6.4	8.4	10.8	14.0	16.6	18.6	20.6	22.6	24.6	26.0	26.6
铬天青 S			2.4	4.4	6.1	7.4	8.4	9.4	10.4	11.4	12.3	12.8	12.9	12.9

续表

指示剂 \ pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
邻苯二酚紫			1.9	3.4	5.2	8.0	11.0	13.6	15.8	17.4	18.5	19.1		
Ba^{2+}														
酸性铬深蓝													1.2	1.2
铬黑 T									0.4	1.4	2.3	2.9	3.0	3.0
金属酞										2.6	4.6			
甲基百里酚蓝										3.0	4.5			
Bi^{3+}														
PAR	4.2	6.2	8.2	10.2										
4-(2-噻唑偶氮)-3-羟基苯酚	7.6	8.9	9.9	10.9	11.9	12.7	13.0							
邻苯二酚紫	3.0	4.5	6.8	9.8	12.8	15.8	18.8	21.4	23.6	25.2	26.3	26.9	27.1	27.1
二甲酚橙	4.0	5.4	6.8											
Ca^{2+}														
4-(2-羟基苯偶氮)-3-羟基苯酚									0.2	1.2	2.2	3.0	3.4	3.4
HPBR									0.7	1.7	2.5	3.1	3.1	3.1
酸性铬深蓝											1.5	3.1	4.3	4.3
钙镁试剂								1.3	2.7	3.7	4.7	5.6	6.1	6.1
铬蓝 SE									0.6	2.6	3.9	4.8	5.0	5.0
铬紫 B							0.3	1.6	2.6	3.6	4.6	5.6	6.3	6.6
HBANS-3,6									1.4	2.5	3.4	4.1	4.4	4.4
HBANS-5,7								1.0	2.1	3.1	4.0	4.6	4.7	4.7
1-(2-羟基苯偶氮)-2-萘酚								0.1	1.3	2.3	3.3	4.2	4.6	4.7
HPBN									0.8	1.8	2.7	3.4	3.6	3.6
铬黑 A								0.3	1.3	2.3	3.3	4.3	5.0	5.3
铬黑 T							0.8	1.8	2.8	3.8	4.7	5.3	5.4	5.4
铬蓝黑 B							0.2	1.2	2.2	3.2	4.2	5.1	5.6	5.7
钙试剂 I									0.8	1.8	2.8	3.8	4.7	5.3
宫殿坚牢蓝 GGNA								1.7	3.3	4.6	5.6	6.5	7.2	7.5
金属钛									3.4	4.5	6.2			
甲基百里酚蓝								3.0	4.0	5.5	7.0	7.5		
红紫酸铵							2.6	2.8	3.4	4.0	4.6	5.0	5.0	5.0
Cd^{2+}														
PAR			1.5	3.5	5.5	7.5								
TAR	1.5	2.8	3.8	4.8	5.8	6.6	6.9	7.0						
萘基偶氮羟啉 6S			1.5	2.8	3.9	4.9	5.7	6.2	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3
SNAZOXS		0.3	1.5	2.8	3.8	4.8	5.5	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8
铬天青 S									0.8	2.8	4.6	5.6	5.8	5.8
甲基百里酚蓝					2.5	4.1	5.6							
邻苯二酚紫							2.3	3.9	5.2	6.2	7.3	7.9	8.1	8.1
二甲酚橙					4.5	5.5	6.8							
双硫腙		2.6	4.6	6.4	7.6	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
Co^{2+}														
PAMA		0.5	1.8	2.7	3.2	3.3	3.3	3.3						
o-PAN			2.8	3.8	4.8	5.8	6.8	7.8	8.8	9.8	10.8	11.6	12.0	12.0
邻苯二酚紫							2.9	4.5	5.9	7.1	8.2	8.8	9.0	9.0
Cu^{2+}														
铬紫 B				9.8	11.8	13.8	15.5	16.8	17.8	18.8	19.8	20.8	21.5	21.8
2-(2-吡啶)-4-甲基酚	3.9	5.9	7.4	8.5	9.5	10.8	12.6	14.6	16.2	16.8	17.0	17.0	17.0	17.0
PAMA	0.7	2.4	3.7	4.6	5.1	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2				
PAR	3.5	5.5	7.5	9.5	11.5									
MTAHA	2.8	3.8	4.8	5.8	6.8	7.8	8.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8
TAR	6.4	7.4	8.4	9.4	10.4	11.2	11.5	12.0	12.7	13.5	13.6	13.6	13.6	13.6
钙试剂 I				8.7	10.7	12.7	14.4	15.6	16.7	17.7	18.7	19.7	20.6	21.2

续表

pH 指 示 剂	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
o-PAN			6.8	7.8	8.8	9.8	10.8	11.8	12.8	13.8	14.8	15.6	16.0	16.0
p-PAN			2.2	4.8	6.8	8.8	10.8	12.8	14.2	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
萘基偶氮羟啉 6S		3.9	5.6	7.5	9.6	11.6	13.2	14.2	14.4	14.4	14.4	14.4	14.4	14.4
SNAZOXS	2.0	4.0	5.8	7.9	9.8	11.8	13.2	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8
1-(2-噻唑偶氮)-2-萘酚	2.5	3.9	5.4	7.3	9.3	11.3	13.3	15.3	16.7	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5
铬天青 S				1.0	2.6	3.9	4.9	5.9	6.9	7.9	8.8	9.3	9.4	9.4
邻苯二酚紫				1.6	3.6	5.7	8.2	10.8	13.0	14.6	15.7	16.3	16.5	16.5
二苯氨基脲	2.8	3.8	5.2	7.9	10.9	13.9	16.9	18.9	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0
亚硝基 R 盐			4.4	5.4	6.4	7.7	8.9	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6
红紫酸铵						6.4	8.2	10.2	12.2	13.6	15.8	17.9		
Fe^{3+}														
铬天青 S	2.3	3.6	5.5	7.5	9.1	10.4	11.4	12.4	13.4	14.4	15.3	15.8	15.9	15.9
铬青 R	1.6	4.3	6.3	8.3	10.3	11.9	13.1	14.1	15.1	16.1	17.0	17.7	17.9	17.9
BPHA				1.1	2.1	3.1	4.1	4.9	5.3	5.3	5.3			
邻甲基水杨酸	2.6	4.6	6.2	7.5	8.5	9.5	10.5	11.5	12.5	13.5	14.5	15.5	16.5	17.4
EHPG		4.2	8.2	12.2	16.2	20.1	23.6	26.6	29.2	31.4	32.9	33.6	33.9	33.9
Ga^{3+}														
邻苯二酚紫			3.2	5.0	7.9	10.9	13.9	16.5	18.7	20.3	21.4	22.0	22.2	22.2
BPHA	5.9	8.2	11.2	14.2	17.2	20.2	23.2	25.6	26.8	26.8	26.8	26.8	26.8	26.8
Hg^{2+}														
PAMA	0.6	2.3	3.6	4.5	5.0	5.1	5.1	5.1						
甲基百里酚蓝				11.4	12.7	14.0								
二甲酚橙					7.4	9.0								
双硫腙	9.9	11.9	13.9	15.7	16.9	17.3	17.3	17.3	17.3	17.3	17.3	17.3	17.3	17.3
In^{3+}														
铬天青 S		0.2	2.8	4.8	6.4	7.7	8.7	9.7	10.7	11.7	12.6	13.1	13.2	13.2
邻苯二酚紫			1.3	2.8	4.3	6.8	9.8	12.4	14.6	16.2	17.3	17.9	18.1	18.1
La^{3+}														
钍试剂					3.1	7.1	11.1	14.7	17.5	19.7	21.5	22.9	23.3	23.3
甲基百里酚蓝					4.4	5.4								
二甲酚橙					4.5	5.6								
Mg^{2+}														
DHAB							1.1	2.7	3.9	4.9	5.8	6.4	6.4	6.4
HBR									1.5	2.5	3.5	4.3	4.7	4.7
HPBR								1.3	2.7	3.7	4.5	5.1	5.1	5.1
酸性铬蓝 K										0.8	3.6	5.6	7.6	9.4
酸性铬深蓝											0.7	2.3	3.5	3.5
钙镁试剂							1.6	3.3	4.7	5.7	6.7	7.6	8.1	8.1
铬紫 B						0.6	2.3	3.6	4.6	5.6	6.6	7.6	8.5	8.9
HBANS-3,6								1.3	2.7	3.8	4.7	5.4	5.7	5.7
HBANS-5,7							1.0	2.4	3.5	4.5	5.4	6.0	6.1	6.1
1-(2-羟基苯偶氮)-2-萘酚							0.8	2.4	3.6	4.6	5.6	6.5	6.9	7.0
HPBN							0.3	2.0	3.3	4.3	5.2	5.9	6.1	6.1
铬黑 A							1.1	2.2	3.2	4.2	5.2	6.2	6.9	7.2
铬黑 T						1.0	2.4	3.4	4.4	5.4	6.3	6.9	7.0	7.0
铬蓝黑 B						0.5	1.9	2.9	3.9	4.9	5.9	6.8	7.3	7.4
铬蓝黑 R							0.8	2.0	3.1	4.1	5.1	6.1	7.0	7.6
宫殿坚牢蓝 GGNA								1.8	3.4	4.7	5.7	6.6	7.3	7.6
金属酞									3.6	4.7	7.3			
铬天青 S									1.1	3.1	4.9	5.9	6.1	6.1
甲基百里酚蓝									3.8	5.2	6.6			
邻苯二酚紫									2.9	3.5	3.9	4.2	4.4	4.4

续表

指示剂 \ pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Mn^{2+}														
铬黑 T					1.5	3.6	5.0	6.1	7.5	9.4	11.2	12.4	12.6	12.6
o-PAN					1.3	2.3	3.3	4.3	5.5	7.0	9.0	10.6	11.4	11.4
甲基百里酚蓝								6.0	7.0	8.0	8.8			
邻苯二酚紫							1.8	3.4	4.6	5.5	6.3	6.9	7.1	7.1
Ni^{2+}														
铬紫 B				3.9	5.9	7.9	9.6	11.5	13.4	15.4	17.4	19.4	20.8	21.4
2-(2-吡啶偶氮)-4-甲酚		1.5	4.5	6.7	8.7	10.7	12.7	14.7	16.3	16.9	17.1	17.1	17.1	17.1
PAMA		1.4	2.7	3.6	4.1	4.2	4.2	4.2	4.2					
o-PAN			3.5	4.5	6.0	7.9	9.9	11.9	13.9	15.9	17.9	19.5	20.3	20.3
p-PAN		1.8	5.2	7.8	9.8	11.8	13.8	15.8	17.2	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0
邻苯二酚紫							3.3	4.9	6.3	7.5	8.6	9.2	9.4	9.4
亚硝基 R 盐			2.8	3.8	4.8	5.9	6.9	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4
红紫酸铵						4.6	5.2	6.2	7.8	9.3	10.3	11.3		
Pb^{2+}														
铬紫 B				0.5	2.5	4.5	6.2	7.5	8.5	9.5	10.5	11.5	12.5	13.0
PAR		0.9	2.9	4.9	6.9	8.9								
TAR	2.8	4.1	5.1	6.1	7.1	7.9	8.2	8.3						
甲基百里酚蓝				4.3	5.9	7.0								
邻苯二酚紫						4.7	6.7	8.4	9.8	11.4	12.5	13.1	13.3	13.3
二甲酚橙			4.2	4.8	7.0	8.2								
亚硝基 R 盐					2.5	3.5	4.2	4.6	4.6	4.6	4.6			
Sc^{3+}														
PAR			3.8	5.8	8.8	11.8								
铬天青 S			2.2	4.2	5.8	7.1	8.1	9.1	10.1	11.1	12.0	12.5	12.6	12.6
Sr^{2+}														
酸性铬深蓝												0.9	2.1	2.1
Th^{4+}														
钙镁试剂				3.2	7.2	11.2	15.2	18.6	21.4	23.4	25.4	27.2	28.2	28.2
铬变酸 2R	2.4	3.4	4.4	5.4	6.4	7.4	8.4	9.4	10.2	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7
铬天青 S			1.9	3.9	5.5	6.8	7.8	8.8	9.8	10.8	11.7	12.2	12.3	13.3
邻苯二酚紫		2.3	3.8	6.1	9.1	12.1	15.1	17.1	19.9	21.5	22.6	23.2	23.4	23.4
二甲酚橙	3.6	4.9	6.3											
BPHA	3.4	4.4	5.4	6.4	7.4	8.4	11.6	14.8	16.4	16.4	16.4	16.4	16.4	16.4
Zn^{2+}														
酸性铬深蓝										0.7	2.7	4.3	5.3	5.5
铬黑 PV	5.1	7.1	9.1	10.8	12.2	13.2	13.9	14.2	14.2	14.2	14.2	14.2	14.2	14.2
铬紫 B				1.5	3.5	5.5	7.2	8.5	9.5	10.5	12.0	13.9	15.3	15.9
2-(2-吡啶偶氮)-4-甲酚		0.6	2.1	3.2	4.2	5.6	7.3	9.3	10.9	11.5	11.7	11.7	11.7	11.7
PAR		0.6	2.6	4.6	6.6	8.6								
MTAHA			0.9	1.9	2.9	3.9	4.9	5.6	5.9	5.9	5.9	5.9		
TAR	1.7	3.0	4.0	5.0	6.0	6.8	7.1	7.2						
铬黑 T				2.7	5.0	6.9	8.3	9.3	10.4	11.9	13.6	14.8	15.0	15.0
铬蓝黑 R					2.0	4.0	5.7	6.9	8.0	9.0	10.0	11.0	11.9	12.5
o-PAN			2.0	3.0	4.0	5.0	6.5	8.3	10.3	12.3	14.3	15.9	16.7	16.7
p-PAN			1.6	4.2	6.2	8.2	10.2	12.2	13.6	14.4	14.4	14.4	14.4	14.4
萘基偶氮羟啉 6S		0.7	2.4	3.7	4.8	5.8	6.6	7.1	7.2	7.2	7.2	7.2		
SNAZOXS		0.9	2.6	3.9	4.9	5.9	6.6	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9		
1-(2-噻唑偶氮)-2-萘酚	1.5	2.8	3.8	5.0	6.5	8.5	10.5	12.5	13.9	14.7	14.7	14.7	14.7	14.7
甲基百里酚蓝					4.5	6.0								
邻苯二酚紫							3.6	5.3	6.9	8.5	9.6	10.2	10.4	10.4
二甲酚橙					4.8	6.5	8.0							

续表

pH / 指示剂	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
双硫腙			2.4	4.2	5.4	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8		
锌试剂					0.6	2.7	4.7	6.5	7.9	9.0				
亚硝基R盐 Zr^{4+}				1.2	2.2	3.2	3.9	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3		
铬天青S	0.6	3.4	5.9	7.9	9.5	10.8	11.8	12.8	13.8	14.8	15.7	16.2	16.3	16.3
邻苯二酚紫	2.7	4.4	7.1	10.1	13.1	16.1	19.1	21.7	23.9	25.5	26.6	27.2	27.4	27.4

第三节 EDTA滴定法中常用的掩蔽剂

一、常用的掩蔽剂

表 12-9 EDTA滴定中常用的掩蔽剂

本表按掩蔽剂的笔画顺序排列，动力学掩蔽排在最后面。

掩蔽剂和结构式	掩蔽离子	测定离子	测定条件
乙酰丙酮 CH_3 | C=O | CH_2 | C=O | CH_3	Al^{3+}，Fe^{3+}，Pd^{2+}（被沉淀） Mo（VI）（被沉淀） Al^{3+}	Pb^{2+}，Zn^{2+} Bi^{3+} Re^{3+} Zn^{2+}	直接滴定。调pH=5～6，加六亚甲基四胺，二甲酚橙作指示剂 在硝酸性溶液中使钼沉淀，放置，调pH=1～1.5，直接滴定，二甲酚橙作指示剂 直接滴定，pH=6.5～8，铜-萘基偶氮羟啉S作指示剂 直接滴定，pH=5～6，甲基百里酚蓝作指示剂
乙酰丙酮+硝基苯 CH_3 | C=O | CH_2 + (硝基苯，NO_2) | C=O | CH_3	Fe^{3+}，UO_2^{2+}	Pb^{2+}，Zn^{2+}	加H_2O_2氧化Fe^{2+}，不分离硝基苯层，直接滴定，pH=5～6，六亚甲基四胺，二甲酚橙作指示剂，（在掩蔽UO_2^{2+}时，不加H_2O_2）
二巯基丙醇（BAL） CH_2SH | CH_2SH | CH_2OH	As^{3+}、Bi^{3+}、Cd^{2+}、Co^{2+}（少量）、Hg^{2+}、Ni^{2+}（少量）、Pb^{2+}、Sb^{3+}、Sn^{4+} Zn^{2+}，若有Fe^{3+}存在，加三乙醇胺也能强烈地破坏Fe^{3+}—BAL络合物 Bi^{3+}、Pb^{2+}、Ag^{+}	Mg^{2+}，Ca^{2+}，Mn^{2+}，Mg^{2+} + Ca^{2+} Th^{4+}	加BAL到酸性溶液，碱化〔只有Ca^{2+}需加Mg(EDTA)〕，pH10（测Mn^{2+}时，在加BAL之前加三乙醇胺和$NH_2OH \cdot HCl$），直接滴定，铬黑T作指示剂 直接滴定，pH=2.5～3，二甲酚橙作指示剂
二乙基氨基二硫代甲酸钠，铜试剂；DDTC；DDC CH_2CH_3 | N—C—S—Na | ‖ | S CH_2CH_3	Cd^{2+}（沉淀） Pb^{2+}（沉淀） Pb^{2+}，少量其他重金属 Fe^{3+}，少量其他重金属	Zn^{2+} Mn^{2+} Ca^{2+} Ca^{2+}+Mg^{2+}	直接滴定，pH=10，60℃，铬黑T作指示剂 直接滴定，pH=10，铬黑T作指示剂 直接滴定，pH≥12，红紫酸铵或某些钙指示剂 直接滴定，pH=10，铬黑T作指示剂

续表

掩蔽剂和结构式	掩蔽离子	测定离子	测定条件
1,10-二氮杂菲;邻菲罗啉	Cd^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, UO_2^{2+}, Zn^{2+}	In^{3+}	直接滴定,pH3,(50~60)℃,二甲酚橙作指示剂
	Cd^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}	Al^{3+}	加过量 EDTA 到酸性试液中,煮沸 2min,冷却,加二甲酚橙,加六亚甲基四胺到淡橙色,加 1,10-二氮杂菲,用铅盐回滴
	Cd^{2+}, Zn^{2+}	Pb^{2+}	直接滴定,pH=5~6,六亚甲基四胺,二甲酚橙或甲基百里酚蓝作指示剂
	Mn^{2+}	Fe^{3+}, Al^{3+}	pH=3.5~4.0 加邻菲啰啉于 8 倍于 Mn^{2+} 的量
2 价锡 Sn^{2+}	Fe^{3+}(被还原)	Zr^{4+}	在 1mol·L^{-1}HCl 中煮沸溶液,滴加 $SnCl_2$ 溶液,趁热,直接滴定,搔洛铬紫 R 作指示剂
2,3-二巯基丙烷磺酸钠 $CH_2—SO_3Na$ | $CH_2—SH$ | $CH_2—SH$	Bi^{3+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}, Zn^{2+}	Ba^{2+}, Sr^{2+}	直接滴定,pH11,氨,金属酞作指示剂
		Mg^{2+}, $Ca^{2+}+Mg^{2+}$	直接滴定,pH10,铬黑 T 作指示剂
	Bi^{3+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}, Zn^{2+}	Mn^{2+}, Ni^{2+}	直接滴定,pH10,铬黑 T 作指示剂(测 Mn^{2+} 时加 NH_2OH·HCl 和 TEA)
三乙醇胺;TEA CH_2CH_2OH | $N—CH_2CH_2OH$ | CH_2CH_2OH	Al^{3+}	In^{3+}	直接滴定,pH10,乙二胺,铬黑 T 或邻苯二酚紫作指示剂。或同样条件下,加过量 EDTA,用 Zn^{2+} 回滴
		Mg^{2+}	直接滴定,pH10,铬黑 T 作指示剂
		Mn^{2+}	用 Mg(EDTA)取代滴定,pH10,NH_2OH·HCl,冷溶液(或 60℃,加 KCN)铬黑 T 作指示剂
	Al^{3+}(少量)	Zn^{2+}	直接滴定,pH10,铬黑 T 作指示剂
	Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}	Ca^{2+}	加 TEA 到酸性溶液中,加浓氨水,加热,冷却,加过量 EDTA,用水稀释,Ca^{2+} 回滴,百里酚酞络合剂或甲基百里酚蓝作指示剂
	Al^{3+}, Fe^{3+}	Ca^{2+}	直接滴定,碱性,Cu-PAN 作指示剂
		Mn^{2+}	酸性试液,加 TEA,NH_2OH·HCl,碱化,直接滴定,百里酚酞络合剂作指示剂
	Al^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}(少量)	Ni^{2+}	碱性,Ca^{2+} 回滴过量 EDTA,百里酚酞络合剂作指示剂(掩蔽 Fe^{3+} 时,先加所需要的 EDTA1/3 到酸性溶液中,再加 TEA,NaOH 碱化到沉淀重新溶解;如果有 Mn^{2+},则加 NH_2OH·HCl)
	Al^{3+}, Fe^{3+}, 少量 Mn^{2+}, Mg^{2+} 成为 $Mg(OH)_2$	Ca^{2+}	直接滴定,pH>12,红紫酸铵,钙黄绿素或各种其他钙指示剂
	Al^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+} 少量 Mn^{2+}	Ni^{2+}	直接滴定,氨溶液,红紫酸铵作指示剂
	Al^{3+}, Fe^{3+}, Sn^{4+}, Ti^{4+}	Cd^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Pb^{2+}, Re^{3+}, Zn^{2+}	酸性试液,加 TEA,碱化,pH10,直接滴定,铬黑 T(测 Mn^{2+} 时加 NH_2OH·HCl)作指示剂
	Fe^{3+}	$Cr^{3+}+Ni^{2+}$	pH1,加过量 EDTA,煮沸,KOH 碱化,Ca^{2+} 回滴,钙黄绿素或百里酚酞络合剂作指示剂
三亚乙基四胺 $NHCH_2CH_2NH_2$ | CH_2 | CH_2 | $NHCH_2CH_2NH_2$	Cu^{2+}, Hg^{2+}	Pb^{2+}	直接滴定,pH5,六亚甲基四胺,二甲酚橙作指示剂
	Hg^{2+}	Zn^{2+}	直接滴定,pH5,六亚甲基四胺,二甲酚橙作指示剂

续表

掩蔽剂和结构式	掩蔽离子	测定离子	测定条件
双氧水;过氧化氢 H_2O_2	Ti^{3+}	Mg^{2+},Zn^{2+}	酸性,加H_2O_2,碱化,pH10,直接滴定,铬黑T作指示剂
	WO_4^{2-}	Cd^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+},Ni^{2+},Zn^{2+}	直接滴定,热溶液,pH=3~4,PAN(对Cu^{2+},Ni^{2+})。直接滴定,热溶液,pH=3~6,Cu-PAN(对Cd^{2+},Fe^{3+},Zn^{2+})
六偏磷酸钠$(NaPO_3)_6$	Mn^{2+}	Ni^{2+}	pH=5~6,乙酸-乙酸钠,PAN,Cu^{2+}回滴过量EDTA
水杨酸 (OH, COOH)	Cr^{3+},Fe^{3+},Al^{3+}	Ni^{2+}	直接滴定,碱性,红紫酸铵作指示剂
四氟硼酸根 BF_4^-	Al^{3+}	Ga^{3+}	直接滴定,pH3.8,邻苯二酚紫作指示剂。直接滴定,pH=4.5~6.0,桑色素(在紫外线照射下)作指示剂
半胱氨酸 COOH—$CHNH_2$—CH_2SH	Cu^{2+},Tl^{3+}(被还原)	Pb^{2+},Zn^{2+}	pH5.5,六亚甲基四胺,Pb^{2+}回滴EDTA,温热,二甲酚橙
	Cu^{2+},Hg^{2+},Tl^{3+}(被还原)	Al^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+},Fe^{3+}	pH5.5,六亚甲基四胺,Pb^{2+}回滴EDTA,二甲酚橙(若Cu^{2+}存在,温热溶液)
	Hg^{2+},Tl^{3+}(被还原)	Pb^{2+},Zn^{2+}	直接滴定,pH5.5,六亚甲基四胺,二甲酚橙
甲醛或甲酸 HCHO或HCOOH	Hg^{2+}(还原为Hg^0)	Bi^{3+},Th^{4+}	直接滴定,pH2.5,加热,邻苯二酚紫
甲酸 HCOOH	Tl^{3+}(还原为Tl^+)	In^{3+}	直接滴定,pH3,(50~60)℃,二甲酚橙
酒石酸盐 COO^-—CHOH—CHOH—COO^-	Al^{3+}	Zn^{2+}	直接滴定,pH5.2,二甲酚橙或Cu-PAN
	Al^{3+},Fe^{3+}	Ca^{2+},Mn^{2+}	直接滴定,pH10,Cu-PAN(测Mn^{2+}时加VC)
	Al^{3+},Fe^{3+},少量Ti^{4+}	Ca^{2+}	直接滴定,pH$>$12,钙黄绿素或其他钙试剂
	Nb^{5+},Ta^{5+}	Zr^{4+}	用Bi^{3+}回滴EDTA,pH=2~2.2,HCl,硫脲
	Nb^{5+},Ta^{5+} Ti^{4+} W(Ⅵ)	Mo(Ⅴ)	煮沸,N_2H_4还原Mo(Ⅵ)到Mo(Ⅴ),直接滴定,pH=4.5~5,加甲醇,Cu-PAN。或加过量EDTA,酸性加N_2H_4煮沸,中和到pH=4~5,甲醇(微量级可省略),Cu^{2+}回滴,PAN作指示剂
	Sb^{3+}	Zn^{2+}	直接滴定,pH6.4,萘基偶氮羟啉S作指示剂
	Sb^{3+},Sn^{4+},Zr^{4+}	Bi^{3+}	直接滴定,pH=1.5~2,硫脲作指示剂

续表

掩蔽剂和结构式	掩蔽离子	测定离子	测定条件
酒石酸盐 COO^- | CHOH | CHOH | COO^-	Sb^{3+},UO_2^{2+}	Cd^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+},Ni^{2+}, Re^{3+},Zn^{2+}	直接滴定,pH=5～6,热溶液,PAN或Cu-PAN作指示剂
	Ti^{4+}	Ni^{2+}	直接滴定,氨溶液,红紫酸铵作指示剂
		Mg^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}	直接滴定,pH=9～10,$NH_2OH \cdot HCl$(测Mn^{2+}时用抗坏血酸代替),铬黑T作指示剂
	UO_2^{2+}	Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+},Re^{3+}	直接滴定,pH=5.3～5.9,Cu-萘基偶氮羟啉作指示剂
	W(Ⅵ)	Cd^{2+},Fe^{3+},V(Ⅴ)Zn^{2+}	直接滴定,pH=3～6,热溶液,Cu-PAN作指示剂
		Co^{2+},Mo(Ⅵ)	用Cu^{2+}回滴EDTA,pH=4～5,热溶液PAN作指示剂
		Cu^{2+}	直接滴定,pH=5～6,萘基偶氮羟啉S作指示剂
		Cu^{2+},Ni^{2+}	直接滴定,pH=3～4,热溶液,PAN作指示剂
		$Cu^{2+}+Ni^{2+}+Fe^{3+}$	Cu^{2+}回滴EDTA,pH=3.5～3.8,热溶液,PAN作指示剂
		Ti^{4+}	Cu^{2+}回滴EDTA,几滴30%H_2O_2,pH4.5,萘基偶氮羟啉S
四亚乙基五胺 $NHCH_2CH_2NH_2$ | CH_2 | CH_2 | NH | CH_2 | CH_2 | $NHCH_2CH_2NH_2$	Cd^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+},Zn^{2+}	Mg^{2+}	直接滴定,pH10,铬黑T作指示剂
	Cd^{2+},Zn^{2+}	Ba^{2+}	直接滴定,pH12,甲基百里酚蓝作指示剂
	Co^{2+},Ni^{2+}	Mg^{2+}	直接滴定,pH10,金属酞
	Hg^{2+},Ni^{2+},Zn^{2+}	Pb^{2+}	直接滴定,pH12,氨,酒石酸盐,甲基百里酚蓝作指示剂
亚硫酸氢钠 $NaHSO_3$	Tl^{3+}(还原到Tl^+)		(未实际应用,Tl^+不消耗EDTA)
亚硝基R盐 (结构式:1-亚硝基-2-羟基萘,NO、OH、NaO_3S、SO_3Na)	Co^{2+}	Ni^{2+}	pH=3.5～4,光度法滴定
乳 酸 COOH | CHOH | CH_3	Ti^{4+},Sn^{4+}	Al^{3+}, $Pb^{2+}+Zn^{2+}$	直接滴定,pH=5～5.5,二甲酚橙作指示剂
抗坏血酸;Vc (结构式:C=O, HO—C, HO—C, O, HC, HO—CH, H_2COH)	Cr^{3+}	Ca^{2+},Mn^{2+}	加抗坏血酸,煮沸(形成3价铬络合物),然后冷却,加过量EDTA和浓氨水,用Ca^{2+}回滴,百里酚酞络合剂作指示剂
	Cu^{2+}	Zn^{2+}	在氨性中加抗坏血酸,到蓝色变成琥珀色或无色,红紫酸铵作指示剂,直接滴定
	Fe^{3+}(还原到Fe^{2+})	Bi^{3+}	直接滴定,pH=1.5～2脲素作指示剂。直接滴定,HNO_3酸性,钍试剂作指示剂直接滴定,pH=1～2,二甲酚橙作指示剂

续表

掩蔽剂和结构式	掩蔽离子	测定离子	测定条件
抗坏血酸;Vc C═O HO—C HO—C (环 O) HC HO—CH H_2COH	Fe^{3+},Hg^{2+}(被还原)	Th^{4+}	pH=2.5~3.5,邻苯二酚紫;pH=2~2.2,SPADNS作指示剂;pH=2.5~3.0,二甲酚橙作指示剂;均直接滴定
		Zr^{4+}	直接滴定,pH=2~2.2,HCl,SPADNS作指示剂
			pH=2~2.5,邻苯二酚紫作指示剂,pH=2~3,邻苯三酚红或溴邻苯三酚红作指示剂;均直接滴定
		Bi^{3+},Ga^{3+},In^{3+},Pd^{2+}	pH=2~3,邻苯三酚红或溴邻苯三酚红作指示剂,Bi^{3+}回滴过量EDTA
苦杏仁酸 C_6H_5—CHCOOH OH	Ti^{4+}	Al^{3+}	pH=5.5~5.8,NH_4F释放与Al^{3+}络合的EDTA煮沸一分钟,冷却用Zn^{2+}滴定,二甲酚橙作指示剂
氰化物 CN^-	Ag^+,Cd^{2+},Co^{2+},Cu^{2+},Fe^{2+},Hg^{2+}	Ba^{2+},Sr^{2+}	直接滴定pH=10.5~11,50%甲醇,金属酞作指示剂
	Ni^{2+}、Pd^{2+}和其他铂系金属Zn^{2+}	Ca^{2+}	直接滴定,pH≥12,各种钙指示剂,包括钙黄绿素,铬蓝黑R和金属酞
		In^{3+}	直接滴定,pH=8~10,氨缓冲液。直接滴定,pH10,乙二胺,铬黑T或邻苯二酚紫作指示剂。直接滴定,pH=7~8,PAN作指示剂
		Mg^{2+},Mg^{2+}+Ca^{2+},Mn^{2+}+Pb^{2+}	直接滴定,pH10,铬黑T作指示剂(测Mn^{2+}时加抗坏血酸或$NH_2OH \cdot HCl$;测Pb^{2+}时加酒石酸盐)。或条件相同,用Mg^{2+}回滴过量EDTA
		Pb^{2+}	直接滴定,氨性,红紫酸铵作指示剂。直接滴定,碱性溶液,酒石酸盐,甲基百里酚蓝作指示剂
	Cu^{2+},Zn^{2+}	Mn^{2+},Pb^{2+}	直接滴定,pH10,铬红B(测Mn^{2+}加抗坏血酸,测Pb^{2+}加酒石酸盐)作指示剂
	Fe^{3+},Mn^{2+}	Ca^{2+},Mg^{2+}	Fe和Mn相互掩蔽;加三乙醇胺于酸性溶液到沉淀重新溶解,加含KCN的浓氨水,直接滴定,百里酚酞络合剂作指示剂
	Hg^{2+}	Pb^{2+}	取代滴定,$Mg(EDTA)^-$或$Zn(EDTA)^-$,pH10酒石酸盐,铬黑T作指示剂
	Mn^{2+}〔氧化为$Mn(CN)_6^{3-}$〕	Ca^{2+},Mg^{2+} Ca^{2+}+Mg^{2+}	酸性加三乙醇胺,加NaOH到pH12.5,搅拌,加KCN,加HAc到棕黄(pH11),加过量EDTA,Ca^{2+}回滴,百里酚酞络合剂作指示剂
柠檬酸 CH_2COOH COHCOOH CH_2COOH	少量Al^{3+}	Zn^{2+}	直接滴定,pH=8.5~9.5,30℃,铬黑T作指示剂
	Fe^{3+}	Cd^{2+},Cu^{2+},Pb^{2+}	直接滴定,pH=8.5,50%丙酮,萘基偶氮羟啉S(测Cd^{2+}和Pb^{2+}时加Cu-EDTA)作指示剂
	Mo(Ⅵ)	Cu^{2+}	直接滴定,pH9,萘基偶氮羟啉S作指示剂
	Sn^{2+},Th^{4+},Zr^{4+}	Zn^{2+}	直接滴定,pH6.4,萘基偶氮羟啉S作指示剂
		Cd^{2+},Co^{2+},Cu^{2+},Ni^{2+},Zn^{2+}	直接滴定,pH=5~6,PAN或Cu-PAN作指示剂
	Th^{4+}	Ni^{2+},Zn^{2+}	直接滴定,pH8(对Ni^{2+})或pH6.5(对Zn^{2+}),Cu-萘基偶氮羟啉S作指示剂
	Zr^{4+}	Cd^{2+},Co^{2+}	直接滴定,pH6.5,萘基偶氮羟啉S作指示剂
		Cu^{2+}	Zn^{2+}回滴EDTA,pH9,萘基偶氮羟啉S作指示剂

续表

掩蔽剂和结构式	掩蔽离子	测定离子	测定条件
氟化物 F^-	Al^{3+}	Cd^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}	直接滴定,pH6.8(对 Cd^{2+}),pH＝5～6(对 Cu^{2+},Pb^{2+}),萘基偶氮羟啉 S 作指示剂,测 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 加 Cu-EDTA
		Cu^{2+}	直接滴定,pH＝3～3.5,萘基偶氮羟啉作指示剂
			直接滴定,pH＝4～5,邻苯二酚紫作指示剂
		Ga^{3+}	直接滴定,pH＝1.6～2,煮沸,Cu-PAN 作指示剂
			直接滴定,pH＝4.5～6,桑色素(紫外光照)作指示剂
		In^{3+}	Zn^{2+} 回滴 EDTA,吡啶,铬黑 T 或邻苯二酚紫作指示剂
		Zn^{2+}	直接滴定,pH＝5～6,二甲酚橙作指示剂
		Zr^{4+}	直接滴定,(0.01～0.5)mol·L^{-1}HCl,50%甲醇,温热,铬蓝黑 B 作指示剂
	Al^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}	Ni^{2+}	用 Mn^{2+} 回滴 EDTA,抗坏血酸,pH10,铬黑 T 作指示剂
	Al^{3+},Fe^{3+}	Cu^{2+}	直接滴定,pH＝6～6.5,铬天青 S 作指示剂
	Al^{3+},Ti^{4+}	Cu^{2+}	直接滴定,pH6,邻苯二酚紫作指示剂
		Fe^{3+}	直接滴定,pH6,吡啶-Ac^-,邻苯二酚紫作指示剂。或在同样条件下,用 Cu^{2+} 回滴 EDTA
	Al^{3+},Ba^{2+},Ca^{2+} 少量 Fe^{3+},Mg^{2+},RE^{3+},Sr^{2+},Ti^{4+}	Cd^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}	NH_4F,pH10,铬黑 T 作指示剂,直接滴定(测 Mn^{2+} 加 NH_2OH·HCl;在某些情况下,Ca^{2+} 的特殊掩蔽,在加 F^- 前加缓冲溶液)
	Al^{3+},Zr^{4+}	Fe^{3+}	pH＝3～5,NH_4F,加 N_2 除去空气,加 $FeSO_4$,直接滴定,二甲酚橙作指示剂
	Ba^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}	Mn^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}	直接滴定,pH10,铬红 B(测 Mn^{2+} 加抗坏血酸)作指示剂
	Fe^{3+}	Cd^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}	直接滴定,pH＝5～7,PAN 作指示剂
		Cu^{2+}	直接滴定,pH5.5,NH_4SCN＋凡拉明蓝 B 作指示剂或 pH＝5～6,直接滴定,红紫酸铵作指示剂
		Cu^{2+}＋Ni^{2+}	pH＝3.5～3.8,80℃,甲醇,PAN 作指示剂,用 Cu^{2+} 回滴 EDTA
		Ti^{4+}	吡啶,铬黑 T 作指示剂用 Zn^{2+} 回滴 EDTA
	Nb^{5+},Ta^{5+}	Bi^{3+}	直接滴定,pH＝1.5～2,硫脲作指示剂
	Nb^{5+},Ta^{5+},Ti^{4+}	Cu^{2+},Zn^{2+}	直接滴定,pH＝6～6.4,萘基偶氮羟啉 S 或 PAN 作指示剂
	Sb^{3+}	Bi^{3+}	直接滴定,pH＝1～2,苏木精作指示剂
	Sn^{4+}	Sn^{2+}	直接滴定,pH＝5.5～6,吡啶-Ac^-,甲基百里酚蓝作指示剂
	Sn^{4+}	Cu^{2+},Zn^{2+}	直接滴定,加 NaCl 防止沉淀,pH4(对 Cu^{2+}),pH6(对 Zn^{2+})萘基偶氮羟啉 S(测 Zn^{2+} 加 Cu-EDTA)作指示剂
		In^{3+}	直接滴定,pH2.5,加热,Cu-PAN 作指示剂
		Pb^{2+}	H_2O_2 氧化 Sn^{2+} 为 Sn^{4+},加 F^-,煮沸,冷却,用 Zn^{2+} 回滴 EDTA,pH10,铬黑 T 作指示剂
	W(Ⅵ)	Cd^{2+}, Fe^{3+}, V^{5+},Zn^{2+}	直接滴定,pH＝3～6,加热,Cu-PAN 作指示剂
		Co^{2+},Mo(Ⅵ)	pH＝4～5,加热,PAN 作指示剂,用 Cu^{2+} 回滴 EDTA

续表

掩蔽剂和结构式	掩蔽离子	测定离子	测定条件
盐酸羟胺 $NH_2OH \cdot HCl$	Cu^{2+}（还原为Cu^{+}） Fe^{3+}（还原为Fe^{2+}）	Bi^{3+} Ni^{2+} Th^{4+}	直接滴定，pH=1.5～2.0，HNO_3，KI作指示剂 加$NH_2OH \cdot HCl$到酸性溶液，碱化，直接滴定，红紫酸铵作指示剂 pH=1.5～3.5，$NH_2OH \cdot HCl$，放置，过量EDTA，Th^{4+}回滴，二甲酚橙作指示剂
氨基硫脲 NH_2 / C=S \\ $NHNH_2$	Hg^{2+}	Bi^{3+}，Cd^{2+}，Pb^{2+}，Zn^{2+} Cd^{2+}，Pb^{2+}，Zn^{2+}	直接滴定，pH=1～2（对Bi^{3+}）或pH=5～6.5，二甲酚橙作指示剂 直接滴定，pH5，PAN作指示剂
钛试剂，1，2-二羟基苯-3，5-二磺酸钠 OH OH NaO_3S SO_3Na	Al^{3+} Al^{3+}，Ti^{4+}	Zn^{2+} Mn^{4+}	直接滴定，pH5.2，Cu-PAN（热溶液）或二甲酚橙作指示剂 pH10，抗坏血酸，铬黑T作指示剂，用Mn^{2+}回滴EDTA
β-氨基乙硫醇（AEM） CH_2SH | CH_2NH_2	Zn^{2+}，Cd^{2+}，Hg^{2+}，Cu^{2+}，Ni^{2+}，Co^{2+}	$Ca^{2+}+Mg^{2+}$	直接滴定，pH10，铬黑T作指示剂
氨荒乙酸铵（TCA） $COONH_4$ | CH_2 | NH | CSSH	Ni^{2+}，Co^{2+}，Cd^{2+}， Pb^{2+}	Zn^{2+} Zn^{2+}	直接滴定，pH=5～6，六亚甲基四胺，二甲酚橙作指示剂 直接滴定，pH=5～6，六亚甲基四胺，二甲酚橙作指示剂
草酸 COOH | COOH	Sn^{2+}，Cu^{2+}，Re^{3+} Zr^{4+}，Th^{4+}，Fe^{3+}，Fe^{2+}，Al^{3+}	Bi^{3+} Cu^{2+}，Zn^{2+}，Cd^{2+}，Mn^{2+}，Pb^{2+}	直接滴定，pH2，邻苯二酚紫作指示剂 直接滴定，pH5.5，Cu-PAN作指示剂
氢氧根OH^-	Al^{3+}（转为偏铝酸根），Mg^{2+}（$Mg(OH)_2$沉淀）	Ca^{2+}	直接滴定，pH≥12，红紫酸铵或其他钙指示剂
钼酸根 MoO_4^{2-}	Pb^{2+}（沉淀）	Cu^{2+}	酸性，加MoO_4^{2-}，pH8，氨，直接滴定，红紫酸铵作指示剂
联氨 N_2H_4	Fe^{3+}（还原为Fe^{2+}）	Bi^{3+} Al^{3+}	直接滴定，pH2，热，邻苯二酚紫作指示剂 直接滴定，80℃或沸，pH4，Ac^-，铬天青S作指示剂
巯基乙酸（TGA） COOH | CH_2SH	Ag^{+}，Cd^{+}，Cu^{2+}，Pb^{2+}，Zn^{2+} Bi^{3+}	Mn^{2+}，Ni^{2+} Bi^{3+}	酸性溶液，加TGA，浓氨水，沉淀溶，过量EDTA，钙盐回滴，百里酚酞络合剂（测Mn^{2+}加抗坏血酸）作指示剂 Bi与EDTA作用后，加TGA，定量释放出EDTA，用$Pb(NO_3)_2$在pH=5～6，用XO-CPB指示剂滴定释放出的EDTA，求得Bi量
巯基丁二酸，TMA COOH | CHSH | CH_2 | COOH	Bi^{3+}，Fe^{3+}	Th^{4+}	直接滴定，酸性，邻苯二酚紫作指示剂

续表

掩蔽剂和结构式	掩蔽离子	测定离子	测定条件
β-巯基丙酸;MPA COOH | CH_2 | CH_2SH	Cu^{2+},Hg^{2+}	Ni^{2+}	直接滴定,pH10,邻苯二酚紫作指示剂,若有铁存在,用红紫酸铵作指示剂
		Ca^{2+}	直接滴定,pH10,百里酚酞络合剂作指示剂
		$Ca^{2+}+Mg^{2+}+Mn^{2+}$	直接滴定,pH10,铬黑T作指示剂
焦磷酸钠 $Na_4P_2O_7$	Fe^{3+},Cr^{3+}	Co^{2+}	酸性,加$Na_4P_2O_7$,氨调节pH8,NH_4SCN作指示剂,加丙酮(使溶液中含50%丙酮),直接滴定
硫酸钠 Na_2SO_4	Ba^{2+}(沉淀)	Ca^{2+}	快速滴定,pH12,3-羟基-4-(2-羟基-4-磺酸基-1-萘基偶氮)-2-萘甲酸作指示剂
		Mn^{2+},Zn^{2+}	直接滴定,pH10,铬红B作指示剂
	Pb^{2+}(沉淀)	Sn^{2+}和/或Sn^{4+}	1+1 H_2SO_4,煮沸,冷却,过量EDTA,NH_4Ac中和到pH=2～2.5,过量$Bi(NO_3)_3$标准液,用EDTA滴定,二甲酚橙作指示剂
	Th^{4+}	Bi^{3+}	直接滴定,pH=1.5～2.0,硫脲作指示剂
		Fe^{3+}	pH=1～1.5,通N_2除去溶液中的空气,直接滴定,二甲酚橙作指示剂
	Th^{4+},Ti^{4+}	Zr^{4+}	Bi^{3+}回滴EDTA,pH2,硫脲作指示剂
硫化钠 Na_2S	Fe^{3+},少量其他重金属	Ca^{2+}, Mg^{2+}, $Ca^{2+}+Mg^{2+}$	直接滴定,碱性,铬黑T或红紫酸铵等作指示剂
二氨基硫脲 $C(=S)(NHNH_2)_2$	Cu^{2+}	Sn^{4+}	Th^{4+}回滴EDTA,pH 2,二甲酚橙作指示剂
硫氰酸铵 NH_4SCN	Hg^{2+}	Bi^{3+}	直接滴定,pH=0.7～1.2,甲基百里酚蓝作指示剂
硫代硫酸钠 $Na_2S_2O_3$	Cu^{2+}	Cd^{2+},Zn^{2+}	直接滴定,pH=5～6,PAN或二甲酚橙作指示剂
		Ni^{2+}	直接滴定,pH4,70℃,PAN作指示剂。或中性溶液,$Na_2S_2O_3$,HAc-NaAc(pH=8.5～9)
			直接滴定,红紫酸铵作指示剂
		Pb^{2+}	中性溶液,加$Na_2S_2O_3$到颜色消失,直接滴定,pH5,二甲酚橙作指示剂
硫　脲 $C(=S)(NH_2)_2$	Cu^{2+}	Fe^{3+}	弱酸性,少量NH_4F(防止硫脲与Fe^{3+}反应),硫脲,过量EDTA,六亚甲基四胺pH=5～5.5,Pb^{2+}回滴,二甲酚橙作指示剂
		Ni^{2+},Sn^{4+}	Th^{4+}回滴EDTA,pH=4～5(对Ni^{2+})或pH2,二甲酚橙作指示剂
		$Pb^{2+}+Sn^{2+}$	Pb^{2+}回滴EDTA,pH6,六亚甲基四胺,二甲酚橙作指示剂
	Cu^{2+}(还有Pt^{4+},它能封闭指示剂)	Zn^{2+}	直接滴定,热pH=5～6,PAN或Cu-PAN作指示剂
			直接滴定,pH5.2,二甲酚橙作指示剂
			直接滴定,pH6.5,萘基偶氮羟啉或铬红B作指示剂
	Ag^{+}	Cd^{2+}	在Vc存在下,Zn^{2+}回滴EDTA,pH=5.0～5.5,XO指示剂
碘化钾 KI	Hg^{2+}	Cu^{2+}	直接滴定,pH7,70℃,PAN作指示剂
		Zn^{2+}	直接滴定,pH6.4,萘基偶氮羟啉S作指示剂
碳酸钠 Na_2CO_3	UO_2^{2+}	Zn^{2+}	直接滴定,pH=8～8.5,红紫酸铵作指示剂

续表

掩蔽剂和结构式	掩蔽离子	测定离子	测定条件
磺基水杨酸 (SSA) COOH OH SO_3H	Al^{3+}	Mn^{2+}	直接滴定,pH10,Vc,铬黑 T 作指示剂
	Al^{3+}(少量)	Zn^{2+}	直接滴定,pH10,铬黑 T 作指示剂
磷酸盐 PO_4^{3-}	W(Ⅵ)	Cd^{2+}, Fe^{3+}, V^{5+}, Zn^{2+} Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Mo(Ⅵ)	直接滴定,pH=3~6,热,Cu-PAN 作指示剂 直接滴定,pH=3~4,热,PAN 作指示剂 Cu^{2+}回滴,EDTA,pH=4~5,热,PAN 作指示剂
动力学掩蔽	Cd^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+}, Hg^{2+}, Mn^{2+}, Pb^{2+}, Tl^{3+}, Zn^{2+}	Ni^{2+}	pH2,过量 EDTA,碎冰,Bi^{3+}回滴 EDTA,邻苯二酚紫作指示剂。若温度高于 5℃,Bi^{3+}将取代 Ni^{2+}-EDTA 中的 Ni^{2+}
	Cr^{3+}	Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}	直接滴定,pH=5.5~6.5(对 Co^{2+})或 pH=6.5~6.8,Ac^-缓冲液,冷却,萘基偶氮羟啉 S(测 Co^{2+} 和 Ni^{2+}时,加 Cu-EDTA)作指示剂
		Fe^{3+}, Fe^{3+} + Ni^{2+}	pH=5~6,六亚甲基四胺,冷却,二甲酚橙作指示剂,Pb^{2+}回滴过量 EDTA

二、常用的混合掩蔽剂

表 12-10 EDTA 滴定中常用的混合掩蔽剂

表中符号说明:

BAL 2,3-二巯基-1-丙醇

"CN^-组" Ag^+, Cd^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Hg^{2+}, Ni^{2+}, Pd^{2+}和其他二价铂系金属以及 Zn^{2+}

DDTC 二乙基氨基二硫代甲酸钠

EGTA 乙二醇-双(β-氨基乙醚)-N,N,N',N'-四乙酸或其盐

TCA 氨基乙酸铵

TEA 三乙醇胺

TGA 巯基乙酸

Vc 抗坏血酸

混合掩蔽剂	掩蔽离子	测定离子	测定条件和指示剂等
BAL+CN^-	Cd^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}和少量 Bi^{3+}, Fe^{3+}, Pb^{2+}	Sc^{3+}	直接滴定,苹果酸盐-氨缓冲液,pH8,70℃,铬黑 T 作指示剂
BAL+OH^-+TEA	Al^{3+}, Bi^{3+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Pb^{2+}和某些其他阳离子	Ca^{2+}	直接滴定,pH>12,红紫酸铵作指示剂
Ba-EGTA+SO_4^{2-}	Ba^{2+}, Ca^{2+}	Mg^{2+}	过量 Ba-EGTA 络合物,pH10 缓冲液,Na_2SO_4(形成 $BaSO_4$+Ca-EGTA),直接滴定,铬黑 T 作指示剂
Cl^-+F^-	Fe^{3+}	Zn^{2+}	直接滴定,pH6.5,六亚甲基四胺,铬红 B 作指示剂
	Sn^{4+}	Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}	直接滴定,pH4(对 Cu^{2+})或 pH6,萘基偶氮羟啉 S(测 Ni^{2+}, Zn^{2+}加 Cu-EDTA)作指示剂
Cl^-+OH^-	Bi^{3+}(沉淀为 BiOCl)	Cd^{2+}, Zn^{2+}	用 Mg^{2+}回滴 EDTA,pH10,铬黑 T 作指示剂

续表

混合掩蔽剂	掩蔽离子	测定离子	测定条件和指示剂等
Cl^-+OH^-		Pb^{2+}	加$Mg(EDTA)^{2-}$,溶解$Pb(OH)_2$但不溶BiOCl,EDTA滴定释放的Mg^{2+},pH10,铬黑T作指示剂
CN^-+F^-	Al^{3+}, Cd^{2+}, Ti^{4+}, Zn^{2+}	Mn^{2+}	直接滴定,$NH_2OH \cdot HCl$,pH10,铬黑T作指示剂
	Al^{3+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Ni^{2+}, 少量Co^{2+}	Zn^{2+}	酸性,加F^-,用氨稍碱化,加KCN到沉淀全溶,二甲酚橙或甲基百里酚蓝作指示剂,用HCl调pH6,OAc^-缓冲液,直接滴定
CN^-+F^-+TEA	"CN^-组"Al^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}	Mn^{2+}	酸性,TEA,氨碱化,加F^-和$NH_2OH \cdot HCl$,调pH=10~10.5,KCN,直接滴定,百里酚酞络合剂作指示剂
$CN^-+[Fe(CN)_6]^{4-}+TEA$	"CN^-组",Al^{3+},少量Mn^{2+}	Ca^{2+},Mg^{2+}	直接滴定,pH10,铬黑T作指示剂
CN^-+OH^-+TEA	"CN^-组",Al^{3+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}	Ca^{2+}	酸性,加TEA,用NaOH中和到pH12,KCN,直接滴定,红紫酸铵或其他钙指示剂
$CN^-+NH_2OH \cdot HCl$	"CN^-组",Fe^{3+}	In^{3+}	直接滴定,pH=8~10,酒石酸盐,煮沸,铬黑T作指示剂
CN^-+TEA	"CN^-组",Al^{3+}	In^{3+}	直接滴定,pH10,乙二胺,铬黑T或邻苯二酚紫作指示剂
		Mn^{2+}	酸性,加TEA,直接滴定或用$Mg(EDTA)^{2-}$取代滴定,pH10,$NH_2OH \cdot HCl$,60℃,铬黑T作指示剂直接滴定,pH10,百里酚酞络合剂作指示剂
	"CN^-组",少量Al^{3+}	Pb^{2+}	$Mg(EDTA)^{2-}$取代滴定,pH10,酒石酸盐,铬黑T或甲基百里酚蓝作指示剂
CN^-+钛铁试剂	"CN^-组",Al^{3+}, Ti^{4+}	Mg^{2+}	Mg^{2+}回滴EDTA,pH10,铬黑T作指示剂
F^-+草酸	Sb^{3+},Sn^{4+}	Sn^{2+}	直接滴定,pH=5.5~6.0,吡啶+Ac^-,甲基百里酚蓝作指示剂
$F^-+SO_4^{2-}$	Ba^{2+}和被F^-络合的各种离子	Zn^{2+}(锌钡白)	试样溶于$HCl\text{-}H_2SO_4$($BaSO_4$沉淀),加F^-,中和至pH10,直接滴定,铬黑T作指示剂
$F^-+S_2O_3^{2-}$	Al^{3+}, Ce^{3+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Hg^{2+}, RE^{3+}, Th^{4+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}	Zn^{2+}	直接滴定,pH5.1,水杨醛乙酰腙作指示剂
	Cu^{2+},Fe^{3+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}回滴EDTA,pH=3.5~3.8,甲醇,80℃,PAN作指示剂
F^-+TEA	Al^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, 少量Fe^{3+}	Zn^{2+}	直接滴定,pH10,$NH_2OH \cdot HCl$,铬黑T
$F^-+TEA+S_2O_3^{2-}$	Fe^{3+}, Al^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}	Ni^{2+}	直接滴定,pH9,红紫酸铵作指示剂
F^-+酒石酸盐	Al^{3+}, Ce^{3+}, Ni^{2+}, RE^{3+}, Ta^{5+}, Th^{4+}, Ti^{4+}, UO^{2+}, WO_4^{2-}	Mo(Ⅴ)	酸性,煮沸,N_2H_4还原Mo(Ⅵ)→Mo(Ⅴ),pH=4.5~5,甲醇,Cu-PAN作指示剂,直接滴定。或在还原这一步之前加过量EDTA,PAN作指示剂,用Cu^{2+}回滴
	Fe^{3+},WO_4^{2-}	Cu^{2+},Ni^{2+}	pH=3.5~3.8,甲醇,80℃,PAN作指示剂,用Cu^{2+}回滴EDTA
	Nb^{5+}, Ta^{5+}, Ti^{4+}, WO_4^{2-}, 痕迹量Fe^{3+}	Co^{2+}	pH4,Vc,甲醇,70℃,PAN作指示剂,用Cu^{2+}回滴EDTA
F^-+硫脲+CO_3^{2-}	Fe^{3+}	Zn^{2+}	pH5.5,放5min,二甲酚橙作指示剂,用Pb^{2+}回滴EDTA
	Fe^{3+}, Al^{3+}, Ti^{4+}, RE^{3+}	Cu^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}	pH5.5,放5min,二甲酚橙作指示剂,用Pb^{2+}回滴EDTA

续表

混合掩蔽剂	掩蔽离子	测定离子	测定条件和指示剂等
F^-+甲酸	Hg^{2+},Zr^{4+}	Tl^{3+},Bi^{3+}	直接滴定,pH=1.5～2.3(对Bi^{3+}),pH=1～2.3(对Tl^{3+}),4-(6-甲基-2-吡啶偶氮)间苯二酚作指示剂
S^{2-}+OH^-	Mg^{2+},Mn^{2+}	Ca^{2+}	加Na_2S和NaOH,放(3～5)min,直接滴定,钙指示剂
SO_4^{2-}+硫脲	Pb^{2+},少量Cu^{2+}	Sn^{2+} 和/或Sn^{4+}	试样溶于1∶1 H_2SO_4,煮沸,冷却,用NH_4Ac中和至pH=2～2.5,过量EDTA,硫脲,放10min,加过量标准$Bi(NO_3)_3$,EDTA滴定,二甲酚橙作指示剂
$S_2O_3^{2-}$+柠檬酸	Cu^{2+},WO_4^{2-}	Ni^{2+}	直接滴定,pH4,70℃,PAN作指示剂
$S_2O_3^{2-}$+TEA	Cu^{2+},Fe^{3+},Al^{3+}	Ni^{2+},Mg^{2+}	直接滴定,pH9,红紫酸铵作指示剂
TEA+TGA	Al^{3+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Bi^{3+}, Cd^{2+}, Pb^{2+},Sn^{2+},Zn^{2+}	Mn^{2+},Ni^{2+}	酸性,加TEA,TGA,加KOH至红色消失,过量EDTA,放3～5min,用水稀释,Ca^{2+}回滴,百里酚酞络合剂或钙黄绿素作指示剂。测Mn^{2+}时在酸性溶液中加Vc
TEA+酒石酸盐	Al^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+},Mn^{2+}	Ca^{2+},Mg^{2+}	直接滴定,pH10,铬黑T或酸性铬蓝K-萘酚绿B作指示剂
TCA+KF+硫脲	Cu^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Sn^{4+}	Zn^{2+}	直接滴定,pH=5.2～5.4,二甲酚橙作指示剂
Vc+CN^-	"CN^-组",Fe^{3+}	Ba^{2+},Ca^{2+}, Ca^{2+}+Mg^{2+}, In^{3+},Mg^{2+}, Mn^{2+},Pb^{2+}, RE^{3+},Sr^{2+}	直接滴定,pH=8～10,铬黑T作指示剂。或用$Mg(EDTA)^-$取代滴定
Vc+CN^-+I^-+DDTC	"CN^-组",Fe^{3+}, Cu^{2+},Pb^{2+}	Mn^{2+}	直接滴定,pH10,铬黑T作指示剂
Vc+CN^-+F^-+I^-+$S_2O_3^{2-}$	"CN^-组",Al^{3+}, Fe^{3+},Cu^{2+}	Mn^{2+}	直接滴定,pH10,(50～60)℃,铬黑T作指示剂
Vc+CN^-+I^-	"CN^-组",Cu^{2+}, Fe^{3+}	Al^{3+}+Mn^{2+}+Pb^{2+}	pH10,铬黑T作指示剂,用Mn^{2+}回滴EDTA
Vc+CN^-+I^-+磺基水杨酸	"CN^-组",Al^{3+}, Cu^{2+},Fe^{3+}	Mn^{2+}	直接滴定,铬黑T作指示剂,pH10
Vc+CN^-+钛铁试剂	"CN^-组",Fe^{3+}, 少量Al^{3+}和Ti^{4+}	Mn^{2+},Pb^{2+}	酸性,Vc,中和到pH10,加KCN,过量EDTA,热至颜色褪去,氨缓冲液,钛铁试剂,镁回滴,用铬黑T作指示剂
Vc+I^-	Cu^{2+}(沉淀为CuI)	Mn^{2+}	$S_2O_3^{2-}$除去I_2的颜色,直接滴定,pH10铬黑T作指示剂
Vc+I^-或CNS^-	Cu^{2+}(沉淀为CuI或CuSCN)	Zn^{2+}	直接滴定,pH6,六亚甲基四胺,二甲酚橙作指示剂
Vc+硫脲	Cu^{2+}(还原到Cu(Ⅰ)-硫脲络合物),Fe^{3+}	Pb^{2+},Zn^{2+}	直接滴定,pH5.5,PAR作指示剂
		Bi^{3+}	直接滴定,pH1,*N*-甲基新烟碱-α′-偶氮-2-萘酚-6-磺酸作指示剂
Vc+硫脲+酒石酸盐+亚铁氰化钾	Al^{3+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}等	Pb^{2+}	直接滴定,pH=5～6,二甲酚橙作指示剂
Vc+硫脲+CNS^-	Cu^{2+}, Hg^{2+}, Fe^{3+}	Bi^{3+}	直接滴定,pH1,5-羟基-6-[3-(1-甲基-2-哌啶基)-2-吡啶偶氮]萘-1-磺酸作指示剂
Vc+硫脲+甲酸	Cu^{2+}, Hg^{2+}, Fe^{3+}	Bi^{3+}	直接滴定,pH1,2-[3-(1-甲基-2-哌啶)-2-吡啶偶氮]-1-萘酚作指示剂
Vc+乙酰丙酮	Fe^{3+},Al^{3+}	Re^{3+}	直接滴定,pH=5～6,二甲酚橙作指示剂

续表

混合掩蔽剂	掩蔽离子	测定离子	测定条件和指示剂等
Vc+硫脲+氨基硫脲	Ag^{+}，Hg^{2+}，Pb^{2+}，Ni^{2+}，Bi^{3+}，As^{3+}，Al^{3+}，Sb^{3+}，Sn^{4+}，Cd^{2+}，Co^{2+}，Cr^{3+} 中量 Fe^{3+} 和 Mn^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+} 或 Zn^{2+} 回滴 EDTA，pH5.5，六亚甲基四胺，二甲酚橙作指示剂
Vc+$S_2O_3^{2-}$+氨基硫脲	Ag^{+}，Hg^{2+}，Pb^{2+}，Ni^{2+}，Bi^{3+}，As^{3+}，Al^{3+}，Sb^{3+}，Sn^{4+}，Cd^{2+}，Co^{2+}，Cr^{3+} 中量 Fe^{3+} 和 Mn^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+} 或 Zn^{2+} 回滴 EDTA，pH5.5，六亚甲基四胺，二甲酚橙作指示剂
Vc+硫脲+2,2′-联吡啶	Ag^{+}，Hg^{2+}，Pb^{2+}，Ni^{2+}，Bi^{3+}，As^{3+}，Al^{3+}，Sb^{3+}，Sn^{4+}，Cd^{2+}，Co^{2+}，Cr^{3+} 中量 Fe^{3+} 和 Mn^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+} 或 Zn^{2+} 回滴 EDTA，pH5.5，六亚甲基四胺，二甲酚橙作指示剂
Vc+CN^{-}+TEA	Al^{3+}，Fe^{3+}， Ni^{2+}，Fe^{3+}等	Ba^{2+} Mn^{2+}，Zn^{2+}	直接滴定，pH10，(60～70)℃，铬黑 T 作指示剂 直接滴定，pH10，(60～70)℃，铬黑 T 作指示剂
Vc+硫脲+1,10-二氮杂菲	Sn^{4+}，Zn^{2+}，Pb^{2+}，Fe^{3+}，Ni^{2+}，Mn^{2+}，Co^{2+}，Ca^{2+}，Mg^{2+}，Al^{3+}，Ag^{+}等	Cu^{2+}	Pb^{2+} 回滴过量 EDTA，pH=5～6，二甲酚橙作指示剂
Vc+柠檬酸盐	Fe^{3+}	Bi^{3+}	直接滴定，pH=1.5～2.0，二甲酚橙作指示剂
乙酰丙酮+1,10-二氮杂菲+乳酸	Al^{3+}，少量 Fe^{3+}，Mn^{3+}，$Cu^{2+}Sn^{2+}$等	WO_4^{2-}	$Pb(Ac)_2$ 使 $PbWO_4$ 沉淀，pH=5.5～6.8，EDTA 滴过量 Pb^{2+}，二甲酚橙作指示剂

三、阳离子常用掩蔽剂

一种掩蔽剂对某一阳离子的掩蔽与溶液的 pH 和掩蔽剂的用量有关系。表 12-11 只列出某一掩蔽剂能掩蔽哪些元素，其有效使用方法，需参考原文[1]。

表 12-11　阳离子常用掩蔽剂

元素	掩蔽剂
Ag	氰化钾，氨基硫脲
Al	三乙醇胺，酒石酸，柠檬酸，乙酰丙酮，钛铁试剂，水杨酸，磺基水杨酸，氟化钾，丙二酸，草酸
As	二巯基丙醇，二巯基丙烷磺酸钠
Ba	硫酸钠，铬酸钾，氟化钾
Be	乙酰丙酮
Bi	三乙醇胺，二巯基丙醇，二巯基丙烷，磺酸钠，巯基乙酸，二巯基丁二酸，羧甲基硫代丁二酸，二乙基氨荒酸，氨荒乙酸铵，β-或 α-氨荒丙酸铵，柠檬酸，氯化铵
Ca	草酸钾，氟化钾
Cd	氰化钾，二巯基丙醇，二巯基丙烷磺酸钠，巯基乙酸，二巯基丁二酸，氨基乙硫醇，二乙基氨荒酸，氨荒乙酸铵，氨荒丙酸铵，邻二氮菲，四乙烯五胺，碘化钾
Ce	苹果酸
Co	氰化钾，二巯基丙醇，巯基丙酸，二巯基丁二酸，氨基乙硫醇，氨荒乙酸铵，氨荒丙酸铵，酒石酸，邻二氮菲，四乙烯五胺，乙二胺
Cr	三乙醇胺，柠檬酸，焦磷酸钠，过氧化氢(氧化为 6 价)
Cu	氰化钾，二巯基丙醇，二巯基丙烷磺酸钠，半胱氨酸，巯基乙酸，巯基丙酸，二巯基丁二酸，氨基乙硫醇，氨荒乙酸铵，氨荒丙酸铵，硫脲，氨基硫脲，硫代碳酸钾，邻二氮菲，三乙烯四胺，四乙烯五胺，乙二胺，碘化钾，硫代硫酸钠，硫氰酸钾，抗坏血酸

续表

元　素	掩　蔽　剂
Fe(Ⅲ)	氰化钾,三乙醇胺,二巯基丙醇,二巯基丁二酸,氨荒乙酸铵,柠檬酸,酒石酸,乙酰丙酮,氟化钾,丙二酸,草酸,焦磷酸钠,抗坏血酸,羟胺
Ga	酒石酸
Hg	氰化钾,二巯基丙醇,二巯基丙烷磺酸钠,半胱氨酸,巯基乙酸,巯基丙酸,双-(α-氨乙基)硫醚,羧甲基硫代丁二酸,氨基乙硫醇,二乙基氨荒酸,氨荒丙酸铵,氨荒乙酸铵,硫脲,氨基硫脲,硫代水杨酸,三乙烯四胺,四乙烯五胺,乙二胺,碘化钾,硫氰酸钾,抗坏血酸,硫代硫酸钠
In	巯基乙酸,氨荒乙酸铵,氨荒丙酸铵,甲基氨荒乙酸铵
La	苹果酸
Mg	酒石酸,乙酰丙酮,氟化钾,氢氧根
Mn	氰化钾,二巯基丙醇,双(α-羧甲基)硫醚,羧甲基硫代丁二酸,邻二氮菲
Mo	柠檬酸
Nd	苹果酸
(Pr Sm Eu)	
Ni	氰化钾,二巯基丙醇,二巯基丁二酸,氨基乙硫醇,氨荒乙酸铵,氨荒丙酸铵,酒石酸,邻二氮菲,三乙烯四胺,四乙烯五胺,乙二胺,丁二酮肟
Pb	二巯基丙醇,二巯基丙烷磺酸钠,巯基乙酸,巯基丙酸,二巯基丁二酸,二乙基氨荒酸,氨荒乙酸铵,氨荒丙酸铵,碘化钾,硫酸钠
Pd	氰化钾,酒石酸,乙酰丙酮
Pt	氰化钾
Pu	氟化钾
Sb	二巯基丙醇,二巯基丙烷磺酸钠,柠檬酸,酒石酸
Sc	氟化钾
Sn	三乙醇胺,二巯基丙醇,二巯基丙烷磺酸钠,半胱氨酸,巯基乙酸,乳酸,甘油酸,苹果酸,焦性没食子酸,柠檬酸,酒石酸,氟化钾,草酸
Th	柠檬酸,氟化钾,硫酸钠
Ti	三乙醇胺,乳酸,甘油酸,苹果酸,苦杏仁酸,单宁酸,柠檬酸,酒石酸,钛铁试剂,氟化钾,丙二酸,磷酸钠
Tl	氰化钾,半胱氨酸,氨荒乙酸铵,氨荒丙酸铵
U	柠檬酸,乙酰丙酮,邻二氮菲,磷酸钠
W	柠檬酸,磷酸钠
Zn	氰化钾,二巯基丙醇,二巯基丙烷磺酸钠,巯基乙酸,双(α-氨乙基)硫醚,氨基乙硫醇,邻二氮菲,四乙烯五胺
Zr	柠檬酸,酒石酸,三羟戊二酸,磺基水杨酸,氟化钾,草酸

第四节　金属螯合物的形成常数

一、螯合滴定剂与金属离子形成螯合物的形成常数

表 12-12"螯合剂"一栏按首字笔画顺序排列。"平衡"一栏表示参予金属离子与螯合剂的络合平衡的各物种,为简化将离子的电荷数略去,ML/M・L 表示 1∶1 络合,斜线的左边为生成物,右边为反应物;$M_2L/M^2 \cdot L$ 表示金属离子与螯合剂为2∶1络合;$ML_2/M \cdot L^2$ 表示为1∶2络合,其他情况依次类推。"lg$K$"一栏是在一定温度和一定离子强度的介质中,根据测定的结果进行计算或外推法所得到的形成常数的对数值,温度为 25℃或 20℃,离子强度为 0.1mol・L^{-1}无机盐介质,如果温度不是 25℃或 20℃、离子强度不是 0.1,则在形成常数后面的括号内另行注明。表中所列 lg$K$ 值是精选过的,可靠的,其中有的数据是取几个数据的中间值,有的数据则是几个数值的平均值,若数据不太可靠则此数据加括号,可疑的数据未收入。平衡常数的正号或负号是表示范围,如 2.5+0.1,则表示 2.5～2.6;2.5～0.2,则表示 2.3～

2.5 等。

表 12-12　螯合滴定剂与金属离子形成螯合物的形成常数

螯合剂	离子	平衡	lgK (25℃, 0.1mol·L⁻¹)	lgK (20℃, 0.1mol·L⁻¹)
乙二胺四乙酸二钠盐 EDTA 二钠	Ag^+	ML/M·L		7.32±0.05
		MHL/ML·H		6.01±0.6
	Al^{3+}	ML/M·L	16.5	16.3
		MHL/ML·H	2.5+0.1	2.5
		ML/MOHL·H	5.83+0.04	5.89
		$MOHL/M(OH)_2L \cdot H$	10.31(0.2)	9.97
	Am^{3+}	ML/M·L	(17.8)−0.4	
	As(Ⅲ)	$M(OH)_2HL/M(OH)_2 \cdot HL$		9.2
		$M(OH)_2HL/M(OH)_2L \cdot H$		7.3
	As(Ⅲ)	$M(OH)_2H_2L/M(OH)_2HL \cdot H$		3.4
	Ba^{2+}	ML/M·L	7.80	7.86±0.1
		MHL/ML·H		4.57
	Be^{2+}	ML/M·L		9.2+0.1
	Bi^{3+}	ML/M·L		27.8−0.4
		MHL/ML·H	1.43	1.7(1.0mol·L⁻¹)
		ML/MOHL·H		11.0(1.0mol·L⁻¹)
	Bk^{3+}	ML/M·L	(18.5)	
	Ca^{2+}	ML/M·L	10.61	10.69±0.1
		MHL/ML·H		3.18
	Cd^{2+}	ML/M·L	16.36	16.46±0.1
		MHL/ML·H	2.9	2.9
	Ce^{3+}	ML/M·L	15.94	15.98±0.1
	Cf^{3+}	ML/M·L	(18.7)	
	Cm^{3+}	ML/M·L	(18.1)	
	Co^{2+}	ML/M·L	16.26	16.31±0.1
		MHL/ML·H	3.0	3.0
	Co^{3+}	ML/M·L	41.4−0.5	40.7 (25℃, 1.0mol·L⁻¹)
		MHL/ML·H		2.89
	Cr^{2+}	ML/M·L		(13.6)
		MHL/ML·H		3.00
	Cr^{3+}	ML/M·L		(23.4)
		MHL/ML·H		1.95
		ML/MOHL·H		7.39
	Cu^{2+}	ML/M·L	18.70	18.80±0.1
		MHL/ML·H	3.0	3.0
		MOHL/ML·OH		2.5−0.2
	Dy^{3+}	ML/M·L	18.28	18.30±0.1
		MHL/ML·H	2.8	
	Er^{3+}	ML/M·L	18.83	18.85±0.1
		MHL/ML·H	2.8	
	Eu^{3+}	ML/M·L	17.32	17.35±0.2
		MHL/ML·H	2.6	
	Fe^{2+}	ML/M·L	14.27	14.32±0.1
		MHL/ML·H	2.7	2.75+0.07
		ML/MOHL·H		9.07
		$MOHL/M(OH)_2L \cdot H$		9.84
	Fe^{3+}	ML/M·L	25.0	25.1
		MHL/ML·H		1.3±0.1
		ML/MOHL·H		7.49

续表

螯合剂	离子	平衡	lgK (25℃,0.1mol·L⁻¹)	lgK (20℃,0.1mol·L⁻¹)
EDTA 二钠	Fe^{3+}	$MOHL/M(OH)_2L \cdot H$		9.41
		$(ML)^2/(MOHL)_2 \cdot H^2$	12.21(1.0mol·L⁻¹)	
	Ga^{3+}	$ML/M \cdot L$		20.3+0.8
		$MHL/ML \cdot H$		1.83+0.1
		$ML/MOHL \cdot H$		5.64
	Gd^{3+}	$ML/M \cdot L$	17.35	17.37±0.2
		$MHL/ML \cdot H$	2.7	
	Ge(Ⅳ)	$ML/M(OH)_4 \cdot H_4L$	4.80	
		$MOHL/M(OH)_4 \cdot H_3L$	4.52	
		$ML/MOHL \cdot H$	2.40	
	Hf^{4+}	$ML/M \cdot L$		29.5 (0.2mol·L⁻¹)
	Hg^{2+}	$ML/M \cdot L$	21.5	21.7±0.1
		$MHL/ML \cdot H$	3.1	3.1
		$ML/MOHL \cdot H$		9.11
	Ho^{3+}	$ML/M \cdot L$	18.60	18.62±0.1
		$MHL/ML \cdot H$	2.7	
	In^{3+}	$ML/M \cdot L$	24.9	25.0+0.3
		$MHL/ML \cdot H$		1.5
		$ML/MOHL \cdot H$		8.63
	K^+	$ML/M \cdot L$		0.8±0.2
	La^{3+}	$ML/M \cdot L$	15.46	15.50±0.2
		$MHL/ML \cdot H$	2.24	2.0
	Li^+	$ML/M \cdot L$	2.79	2.79±0.06
	Lu^{3+}	$ML/M \cdot L$	19.83	
	Mg^{2+}	$ML/M \cdot L$	8.83	8.79±0.1
		$MHL/ML \cdot H$		3.85
	Mn^{2+}	$ML/M \cdot L$	13.81	13.87±0.1
		$MHL/ML \cdot H$	3.1	3.1
	Mn^{3+}	$ML/M \cdot L$	(25.3)	(27.0)(1.0mol·L⁻¹)
	Na^+	$ML/M \cdot L$	1.64	1.66±0.2
	Nd^{3+}	$ML/M \cdot L$	16.56	16.61±0.1
		$MHL/ML \cdot H$	2.5	2.0
	Ni^{2+}	$ML/M \cdot L$	18.52	18.62±0.1
		$MHL/ML \cdot H$	3.2	3.2
		$MOHL/ML \cdot OH$		1.8
	Np^{4+}	$ML/M \cdot L$	24.6(1.0mol·L⁻¹)	
	NpO_2^+	$ML/M \cdot L$	7.33	
		$MHL/M \cdot HL$	5.30	
		$ML/MOHL \cdot H$	11.51	
	Pb^{2+}	$ML/M \cdot L$	17.88	18.04±0.01
		$MHL/ML \cdot H$	2.49(1.0mol·L⁻¹)	2.8
	Pd^{2+}	$ML/M \cdot L$	(18.5)(0.2mol·L⁻¹)	
		$MHL/ML \cdot H$		3.1(1.0mol·L⁻¹)
		$MH_2L/MHL \cdot H$		0.90(1.0mol·L⁻¹)
	Pm^{3+}	$ML/M \cdot L$		17.0
	Pr^{3+}	$ML/M \cdot L$	16.36	16.40±0.2
	Pt^{2+}	$ML/MOHL \cdot H$		9.08
		$MHL/ML \cdot H$		2.88
		$MH_2L/MHL \cdot H$		2.18
		$MH_3L/MH_2L \cdot H$		0.5
	PuO_2^+	$MHL/M \cdot HL$	4.80	

续表

螯合剂	离子	平衡	lgK (25℃,0.1mol·L⁻¹)	lgK (20℃,0.1mol·L⁻¹)
EDTA二钠	Ra^{2+}	ML/M·L		7.1+0.4
	Sb(Ⅲ)	$M(OH)_2L/M(OH)_3$·HL		12.46
		MOHL/ML·OH	8.24	
			8.69(1.0mol·L^{-1})	
		MHL/ML·H	1.02	
		$M(OH)_2L$/MOHL·OH	7.46	
	Sc^{3+}	ML/M·L		23.1
		MHL/ML·H		2.0
		ML/MOHL·H		10.66
	Sm^{3+}	ML/M·L	17.10	17.14±0.2
		MHL/ML·H	2.6	
	Sn^{2+}	ML/M·L		18.3(1.0mol·L^{-1})
	Sn^{2+}	MHL/ML·H		2.5(1.0mol·L^{-1})
		MH_2L/MHL·H		1.5(1.0mol·L^{-1})
	Sr^{2+}	ML/M·L	8.68	8.73±0.1
		MHL/ML·H		3.93
	Tb^{3+}	ML/M·L	17.92	17.93±0.1
		MHL/ML·H	2.6	
	Th^{4+}	ML/M·L		23.2
		MHL/ML·H		1.98
		ML/MOHL·H	7.04	
		$(ML)^2/(MOHL)_2 \cdot H^2$	9.82	10.03
		$(MOHL)_2/(MOHL)^2$	4.3	
	Ti^{3+}	ML/M·L	(21.3)	
	Tl^{+}	ML/M·L		6.54±0.01
		MHL/ML·H		5.77
	Tl^{3+}	ML/M·L	(35.3)	37.8(1.0mol·L^{-1})
		ML/MOHL·H		6.04(1.0mol·L^{-1})
	Tm^{3+}	ML/M·L	19.30	19.32±0.3
		MHL/ML·H	2.6	
	U^{4+}	ML/M·L	25.7−0.1	25.8
		ML/MOHL·H	4.72	
		$(ML)^2/(MOHL)_2 \cdot H^2$	6.53	
		$(MOHL)_2/(MOHL)^2$	2.9	
	UO_2^{2+}	MHL/M·HL	7.40	7.36−0.04
		$M_2L/M^2 \cdot L$	17.87	
		ML/MOHL·H	5.62(1.0mol·L^{-1})	
		$(MHL)^2/(ML)_2 \cdot H^2$	7.97(1.0mol·L^{-1})	
		$(ML)_2/(ML)^2$	3.27(1.0mol·L^{-1})	
	V^{2+}	ML/M·L		12.7
		MHL/ML·H		3.5
	V^{3+}	ML/M·L		(26.0)
		ML/MOHL·H		9.54
	VO^{2+}	ML/M·L		18.8
		ML/MOHL·H		3.00
	VO_2^{+}	ML/M·L		15.55
		MHL/ML·H		4.31
		MH_2L/MHL·H		3.49
		MH_3L/MH_2L·H		1.4
	Y^{3+}	ML/M·L	18.08	18.09±0.1
	Yb^{3+}	ML/M·L	19.48	19.51±0.3

续表

螯合剂	离子	平衡	lgK (25℃,0.1mol·L^{-1})	lgK (20℃,0.1mol·L^{-1})
EDTA二钠	Yb^{3+}	MHL/ML·H	2.7	
	Zn^{2+}	ML/M·L	16.44	16.50±0.1
		MHL/ML·H	3.0	3.0
		MOHL/ML·OH		2.1
	Zr^{4+}	ML/M·L	29.4	29.5−0.5 (0.2mol·L^{-1})
		ML/MOHL·H	6.2	6.1(1.0mol·L^{-1})
		$(MOHL)_2/(MOHL)^2$	3.5	
乙二胺四丙酸 EDTP	Cd^{2+}	ML/M·L	6.0(30℃)	
	Co^{2+}	ML/M·L	7.6(30℃)	
	Cu^{2+}	ML/M·L	15.4(30℃)	
	Fe^{2+}	ML/M·L	6.2(30℃)	
	Fe^{3+}	ML/M·L	14.4(30℃)	
		MOHL/ML·OH	9.9(30℃)	
		$M(OH)_2L$/MOHL·OH	7.1(30℃)	
	Mg^{2+}	ML/M·L	1.8(30℃)	
	Mn^{2+}	ML/M·L	4.7(30℃)	
	Ni^{2+}	ML/M·L	9.7(30℃)	
	Zn^{2+}	ML/M·L	7.8(30℃)	
乙二胺-*N*,*N'*-二乙酸-*N*,*N'*-二丙酸 EDDADP	Cd^{2+}	ML/M·L	11.8(30℃)	
	Co^{2+}	ML/M·L	14.9(30℃)	
	Cu^{2+}	ML/M·L	16.3(30℃)	
	Mg^{2+}	ML/M·L	6.9(30℃)	
	Ni^{2+}	ML/M·L	15.5(30℃)	
	Pb^{2+}	ML/M·L	13.2(30℃)	
	Zn^{2+}	ML/M·L	14.5(30℃)	
乙二胺-*N*,*N'*-二-*β*-羟乙基-*N*,*N'*-二乙酸 HEEDDA	Fe^{3+}	ML/M·L	2.2(30℃)	
		MOHL/$M(OH)_2L$·H	5.5(30℃)	
	La^{3+}	ML/M·L	9.3	
		ML/MOHL·H	8.4	
	Th^{4+}	ML/M·L	12.8	
		ML/$M(OH)_2L$·H^2	7.8	
	VO^{2+}	ML/MOHL·H	5.5	
乙二胺-*N*-羟乙基-*N*,*N'*,*N'*-三乙酸 HEDTA HEEDTA	Ag^{+}	ML/M·L	6.71	
	Al^{3+}	ML/M·L	14.4	14.3
		MHL/ML·H	2.14(25℃,0.2)	
		ML/MOHL·H	4.89(25℃,0.2)	5.08
		MOHL/$M(OH)_2L$·H	9.19(25℃,0.2)	
	Am^{3+}	ML/M·L	(15.7)+0.5	
		ML_2/M·L^2	(27.4)	
	Ba^{2+}	ML/M·L	6.2−0.2	6.3
	Bi^{3+}	ML/M·L	22.3(1.0mol·L^{-1})	
		ML/MOHL·H	5.80(1.0mol·L^{-1})	
	Ca^{2+}	ML/M·L	8.2±0.1	8.3
	Cd^{2+}	ML/M·L	13.1	13.3
	Ce^{3+}	ML/M·L	14.21±0.2	14.28
	Cf^{3+}	ML/M·L	(16.3)	
	Cf^{3+}	ML_2/ML^2	(28.5)	
	Cm^{3+}	ML/M·L	(15.0)	
		ML_2/M·L^2	(27.2)	
	Co^{2+}	ML/M·L	14.5	14.6
	Co^{3+}	ML/M·L	37.4	

续表

螯合剂	离子	平衡	lgK (25℃, 0.1mol·L⁻¹)	lgK (20℃, 0.1mol·L⁻¹)
乙二胺-*N*-羟乙基-*N*, *N'*, *N'*-三乙酸 HEDTA HEEDTA	Cu^{2+}	$ML/M \cdot L$	17.5—0.1	17.6
	Dy^{3+}	$ML/M \cdot L$	15.40±0.1	15.46
		$MOHL/ML \cdot OH$		4.88
乙二胺-*N*-羟乙基-*N*, *N'*, *N'*-三乙酸 HEDTA	Er^{3+}	$ML/M \cdot L$	15.52±0.1	15.55
		$MOHL/ML \cdot OH$		5.14
	Eu^{3+}	$ML/M \cdot L$	15.45±0.1	15.54
		$MOHL/ML \cdot OH$		4.03
	Fe^{2+}	$ML/M \cdot L$	12.2	12.3
		$MHL/ML \cdot H$	2.7(0.2mol·L⁻¹)	
		$MOHL/ML \cdot OH$	5.03	
		$M(OH)_2L/MOHL \cdot OH$	3.97	
	Fe^{3+}	$ML/M \cdot L$	19.8	
		$ML/MOHL \cdot H$	3.88	4.11 (25℃, 1.0mol·L⁻¹)
		$M(OH)_2L/MOHL \cdot OH$	4.98	
		$MOHL/M(OH)_2L \cdot H$	8.69(1.0mol·L⁻¹)	
		$M(OH)_3L/M(OH)_2L \cdot H$	3.78	
	Ga^{3+}	$ML/M \cdot L$		16.9
		$ML/MOHL \cdot H$		4.17
	Gd^{3+}	$ML/M \cdot L$	15.32±0.1	15.41
		$MOHL/ML \cdot OH$		3.98
	Ge(Ⅳ)	$ML/M(OH)_4 \cdot H_4L$	4.4	
	Hg^{2+}	$ML/M \cdot L$	20.05	20.30
		$ML/MOHL \cdot H$	8.4	
	Ho^{3+}	$ML/M \cdot L$	15.42±0.1	15.46
		$MOHL/ML \cdot OH$		5.12
	In^{3+}	$ML/MOHL \cdot H$		20.2
	La^{3+}	$ML/M \cdot L$	13.56±0.2	13.61
		$MOHL/ML \cdot OH$		3.46
	Lu^{3+}	$ML/M \cdot L$	15.98±0.2	16.01
		$MOHL/ML \cdot OH$		5.13
	Mg^{2+}	$ML/M \cdot L$	7.0	7.0
	Mn^{2+}	$ML/M \cdot L$	10.8	10.9
	Mn^{3+}	$ML/M \cdot L$	22.7(0.2mol·L⁻¹)	
	Nd^{3+}	$ML/M \cdot L$	14.96±0.1	15.04
		$MOHL/ML \cdot OH$		3.59
	Ni^{2+}	$ML/M \cdot L$	17.1	17.3
		$MHL/ML \cdot H$	2.54(1.25mol·L⁻¹)	
	Np^{4+}	$ML/M \cdot L$	20.82(1.0mol·L⁻¹)	
		$ML_2/M \cdot L^2$	33.59(1.0mol·L⁻¹)	
	NpO_2^+	$ML/M \cdot L$	6.9	
		$MHL/M \cdot HL$	4.06	
		$ML/MOHL \cdot H$	11.37	
	Pb^{2+}	$ML/M \cdot L$	15.5	15.7
	Pr^{3+}	$ML/M \cdot L$	14.71±0.2	14.78
		$MOHL/ML \cdot OH$		3.69
	PuO_2^+	$MHL/M \cdot HL$	4.46	
	Sb(Ⅲ)	$ML/MOHL \cdot H$	3.05	3.1
		$M(OH)_2L/MOHL \cdot OH$	8.13(1.0mol·L⁻¹)	
	Sc^{3+}	$ML/M \cdot L$	17.3	
	Sm^{3+}	$ML/M \cdot L$	15.38±0.2	15.47

续表

螯合剂	离子	平衡	lgK (25℃, 0.1mol·L⁻¹)	lgK (20℃, 0.1mol·L⁻¹)
乙二胺-N-羟乙基-N, N', N'-三乙酸 HEDTA	Sm^{3+}	MOHL/ML·OH		3.70
	Sr^{2+}	ML/M·L	6.8−0.1	6.9
	Tb^{3+}	ML/M·L	15.42±0.1	15.50
		MOHL/ML·OH		4.52
	Th^{4+}	ML/M·L	18.5	
		ML/MOHL·H	5.4	
		$(ML)^2/(MOHL)_2 \cdot H^2$	5.6	
		$(MOHL)_2/(MOHL)^2$	5.2	
	Tm^{3+}	ML/M·L	15.69±0.2	15.72
		MOHL/ML·OH		5.11
	Y^{3+}	ML/M·L	14.75±0.2	14.78
		MOHL/ML·OH		4.76
	Yb^{3+}	ML/M·L	15.98±0.2	16.01
		MOHL/ML·OH		5.21
	Zn^{2+}	ML/M·L	14.6−0.1	14.7
乙二胺-N, N'-二乙酸 EDDA	Cd^{2+}	ML/M·L	8.99±0.4	
	Ce^{3+}	ML/M·L	7.48	
		$ML_2/M \cdot L^2$	12.40	
	Co^{2+}	ML/M·L	11.25	
	Cu^{2+}	ML/M·L	16.2(30℃, 0.1)	
	Dy^{3+}	ML/M·L	8.31	
		$ML_2/M \cdot L^2$	15.09	
	Er^{3+}	ML/M·L	8.59; 8.51 (1.0mol·L⁻¹)	
		$ML_2/M \cdot L^2$	16.04; 15.94 (1.0mol·L⁻¹)	
		MHL/ML·H	3.5(1.0mol·L⁻¹)	
		$MH_2L/ML \cdot H^2$	9.06(1.0mol·L⁻¹)	
	Eu^{3+}	ML/M·L	8.38	
		$ML_2/M \cdot L^2$	14.73	
	Gd^{3+}	ML/M·L	8.13	
		$ML_2/M \cdot L^2$	14.21	
	Ho^{3+}	ML/M·L	8.42	
		$ML_2/M \cdot L^2$	15.42	
	La^{3+}	ML/M·L	7.04; 6.95 (1.0mol·L⁻¹)	
		$ML_2/M \cdot L^2$	11.77; 11.56 (1.0mol·L⁻¹)	
		MHL/ML·H	4.5(1.0mol·L⁻¹)	
		$MH_2L/ML \cdot H^2$	10.70(1.0mol·L⁻¹)	
	Lu^{3+}	ML/M·L	9.09	
		$ML_2/M \cdot L^2$	17.57	
	Mg^{2+}	ML/M·L	3.95−0.1	
	Mn^{2+}	ML/M·L	7.05	
	Nd^{3+}	ML/M·L	8.06; 7.98 (1.0mol·L⁻¹)	
		$ML_2/M \cdot L^2$	13.69; 13.59 (1.0mol·L⁻¹)	
		MHL/ML·H	3.76(1.0mol·L⁻¹)	
		$MH_2L/ML \cdot H^2$	9.62(1.0mol·L⁻¹)	
	Ni^{2+}	ML/M·L	13.65	
	Pr^{3+}	ML/M·L	7.84	

续表

螯合剂	离子	平衡	lgK (25℃,0.1mol·L^{-1})	lgK (20℃,0.1mol·L^{-1})
乙二胺-*N*,*N'*-二乙酸 EDDA	Pr^{3+}	$ML_2/M \cdot L^2$	13.07	
	Sm^{3+}	$ML/M \cdot L$	8.28;8.26 (1.0mol·L^{-1})	
		$ML_2/M \cdot L^2$	14.35;14.44 (1.0mol·L^{-1})	
		$MHL/ML \cdot H$	3.59(1.0mol·L^{-1})	
		$MH_2L/ML \cdot H^2$	9.34(1.0mol·L^{-1})	
	Tb^{3+}	$ML/M \cdot L$	8.18;8.26 (1.0mol·L^{-1})	
		$ML_2/M \cdot L^2$	14.70;15.05 (1.0mol·L^{-1})	
		$MHL/ML \cdot H$	3.8(1.0mol·L^{-1})	
		$MH_2L/ML \cdot H^2$	9.39(1.0mol·L^{-1})	
	Tm^{3+}	$ML/M \cdot L$	8.75	
		$ML_2/M \cdot L^2$	16.39	
	UO_2^{2+}	$ML/M \cdot L$	11.41	
	UO_2^{2+}	$ML/MOHL \cdot H$	5.96(1.0mol·L^{-1})	
	Y^{3+}	$ML/M \cdot L$	7.78	
		$ML_2/M \cdot L^2$	14.12	
	Yb^{3+}	$ML/M \cdot L$	8.93;8.83 (1.0mol·L^{-1})	
		$ML_2/M \cdot L^2$	16.85;16.94 (1.0mol·L^{-1})	
		$MHL/ML \cdot H$	3.3(1.0mol·L^{-1})	
		$MH_2L/ML \cdot H^2$	8.62(1.0mol·L^{-1})	
	Zn^{2+}	$ML/M \cdot L$	16.2(30℃,0.1)	
乙二胺-*N*,*N'*-二丙酸 EDDP	Cd^{2+}	$ML/M \cdot L$	5.6(30℃)	
	Co^{2+}	$ML/M \cdot L$	7.3(30℃)	
	Cu^{2+}	$ML/M \cdot L$	15.1(30℃)	
	Fe^{2+}	$ML/M \cdot L$	6.3(30℃)	
	Fe^{3+}	$ML/M \cdot L$	13.1(30℃)	
		$MOHL/ML \cdot OH$	10.0(30℃)	
		$M(OH)_2L/MOHL \cdot OH$	7.0(30℃)	
	Mg^{2+}	$ML/M \cdot L$	1.6(30℃)	
	Mn^{2+}	$ML/M \cdot L$	3.4(30℃)	
	Ni^{2+}	$ML/M \cdot L$	9.3(30℃)	
	Zn^{2+}	$ML/M \cdot L$	7.6(30℃)	
乙二胺-*N*,*N'*-双(2-羟基苯乙酸) HDDHA EHPG	Ca^{2+}	$ML/M \cdot L$	7.2	
		$MH_2L/MHL \cdot H$	7.1	
		$MHL/ML \cdot H$	9.3	
	Cd^{2+}	$ML/M \cdot L$	13.13	
		$MHL/ML \cdot H$	8.70	
		$MH_2L/MHL \cdot H$	7.86	
	Cu^{2+}	$MH_2L/MHL \cdot H$	4.98	
		$MHL/ML \cdot H$	8.04	
	Fe^{2+}①	$ML/M \cdot L$	14.3	
	Fe^{3+}	$ML/M \cdot L$	33.9	33.91
	Mg^{2+}	$ML/M \cdot L$	8.0	
		$MH_2L/MHL \cdot H$	7.9	
		$MHL/ML \cdot H$	8.9	
	Ni^{2+}	$ML/M \cdot L$	19.66	
		$MH_2L/MHL \cdot H$	6.03	

续表

螯合剂	离子	平衡	lgK (25℃, 0.1mol·L⁻¹)	lgK (20℃, 0.1mol·L⁻¹)
乙二胺-N,N'-双(2-羟基苯乙酸) HDDHA EHPG	Ni^{2+}	MHL/ML·H	7.63	
	Zn^{2+}	ML/M·L	16.80	
乙二胺-N,N'-双(2-羟基苯乙酸) HDDHA	Zn^{2+}	MH_2L/MHL·H	6.64	
		MHL/ML·H	7.74	
乙二硫醇二乙硫醚二胺四乙酸	Ca^{2+}	ML/M·L		4.87
		MHL/ML·H		7.85
		M_2L/M·ML		1.91
	Cd^{2+}	ML/M·L		13.57
		MHL/ML·H		3.9
	Hg^{2+}	ML/M·L		23.93
		MHL/ML·H		3.8
乙二醇二乙醚二胺四乙酸 EGTA	Ag^{+}	ML/M·L	(7.06)	6.88
		MHL/ML·H		7.51
	Al^{3+}	ML/M·L	13.90(0.2mol·L⁻¹)	
		MHL/ML·H	3.97(0.2mol·L⁻¹)	
		ML/MOHL·H	5.20(0.2mol·L⁻¹)	
		MOHL/$M(OH)_2L$·H	8.42(0.2mol·L⁻¹)	
	Ba^{2+}	ML/M·L	8.30	8.41−0.3
		MHL/ML·H		5.31
	Ca^{2+}	ML/M·L	10.86	10.97±0.1
		MHL/ML·H		3.97
	Cd^{2+}	ML/M·L	16.5	16.7±0.6
		MHL/ML·H		3.47±0.03
	Ce^{3+}	ML/M·L		16.06−0.3
	Co^{2+}	ML/M·L	12.35	12.39±0.1
		MHL/ML·H	4.9(0.2mol·L⁻¹)	5.1±0.1
		M_2L/ML·M		3.3
	Cu^{2+}	ML/M·L	17.57	17.71+0.2
		MHL/ML·H	4.28	4.36
		M_2L/M·ML	4.31	
		M_2OHL/M_2L·OH	6.9	
		$M_2(OH)_2L$/M_2OHL·OH	5.8	
	Dy^{3+}	ML/M·L		17.84−0.3
	Er^{3+}	ML/M·L		18.00−0.5
	Eu^{3+}	ML/M·L		17.77−0.6
	Fe^{2+}	ML/M·L	11.80	11.87±0.06
		MHL/ML·H		4.3±0.2
	Fe^{3+}	ML/M·L	20.5	
	Gd^{3+}	ML/M·L		17.50−0.5
	Hg^{2+}	ML/M·L	22.9	23.2±1
		MHL/ML·H	3.06	3.02
	Ho^{3+}	ML/M·L		17.90−0.4
	La^{3+}	ML/M·L	15.77	15.84−0.2
	Lu^{3+}	ML/M·L		18.48−0.6
	Mg^{2+}	ML/M·L	5.28	5.21±0.1
		MHL/ML·H		7.62
	Mn^{2+}	ML/M·L	12.18	12.28±0.2
		MHL/ML·H		4.1±0.2

续表

螯合剂	离子	平衡	lgK (25℃,0.1mol·L^{-1})	lgK (20℃,0.1mol·L^{-1})
乙二醇二乙醚二胺四乙酸 EGTA	Mn^{3+}	ML/M·L	22.7(0.2mol·L^{-1})	
	Nd^{3+}	ML/M·L		16.59−0.2
	Ni^{2+}	ML/M·L	13.50	13.55−2
		MHL/ML·H		5.1+0.9
		M_2L/ML·M		4.9
	Pb^{2+}	ML/M·L	14.54	14.71−3
		MHL/ML·H		5.16±0.1
		M_2L/ML·M		4.6
	Pr^{3+}	ML/M·L		16.17±0.1
	Sc^{3+}	ML/M·L		(18.2)
	Sm^{3+}	ML/M·L		17.25−0.3
	Sn^{2+}	ML/M·L		18.7
		MHL/ML·H		2.7
		MH_2L/MHL·H		1.8
	Sr^{2+}	ML/M·L	8.43	8.5−0.3
		MHL/ML·H		5.33
	Tb^{3+}	ML/M·L		17.80−0.5
	Th^{4+}	ML/MOHL·H	7.3	
	Tl^{+}	ML/M·L	4.0(0.3mol·L^{-1})	4.38
		MHL/ML·H	9.09(0.3mol·L^{-1})	8.93
	Tm^{3-}	ML/M·L		17.96−0.4
	UO_2^{2+}	MHL/M·HL	9.41	9.38
		M_2L/M^2·L	17.66	
		ML/MOHL·H	5.98(1.0mol·L^{-1})	
	Y^{3+}	ML/M·L		17.16−0.3
	Yb^{3+}	ML/M·L		18.22−0.4
	Zn^{2+}	ML/M·L	12.6	12.7±0.2
		MHL/ML·H		4.96±0.02
		M_2L/ML·M		3.3
二乙醚二胺四乙酸 EEDTA BAETA	Ba^{2+}	ML/M·L	8.07	8.15
		MHL/ML·H		5.17
	Ca^{2+}	ML/M·L	9.96	10.05
		MHL/ML·H		4.29
	Cd^{2+}	ML/M·L	16.1	16.2+0.4
		MHL/ML·H		3.10
	Ce^{3+}	ML/M·L		16.90±0.2
	Co^{2+}	ML/M·L	(15.2)	(15.3)−0.5
		MHL/ML·H		2.75
	Cu^{2+}	ML/M·L	18.0	18.1−0.4
		MHL/ML·H		4.22
	Dy^{3+}	ML/M·L		18.42±0.1
	Er^{3+}	ML/M·L		18.20±0.1
	Eu^{3+}	ML/M·L		18.52±0.2
	Fe^{2+}	ML/M·L	14.2	14.3+0.6
		MHL/ML·H		3.4
	Fe^{3+}	ML/M·L		24.7
	Ga^{3+}	ML/M·L		21.0
二乙醚二胺四乙酸 EEDTA	Ga^{3+}	MHL/ML·H		1.54
		$M(OH)_2L$/ML·$(OH)^2$		11.9
	Gd^{3+}	ML/M·L		18.34±0.1
	Hg^{2+}	ML/M·L	22.8	23.1±0.6
		MHL/ML·H		2.52

续表

螯合剂	离子	平衡	lgK (25℃, 0.1mol·L^{-1})	lgK (20℃, 0.1mol·L^{-1})
二乙醚二胺四乙酸 EEDTA	Ho^{3+}	ML/M·L		18.34±0.2
	In^{3+}	ML/M·L		25.5
		MHL/ML·H		2.1
		MOHL/ML·OH		3.90
	La^{3+}	ML/M·L	16.17	16.21±0.6
	Lu^{3+}	ML/M·L		17.96±0.3
	Mg^{2+}	ML/M·L	8.36	8.32
		MHL/ML·H		4.95
	Mn^{2+}	ML/M·L	13.7	13.8−0.6
	Nd^{3+}	ML/M·L		17.98±0.2
	Ni^{2+}	ML/M·L	(15.0)	(15.1)−0.3
		MHL/ML·H		3.3
	Pb^{2+}	ML/M·L	14.8	15.0−0.4
		MHL/ML·H		3.8
	Pr^{3+}	ML/M·L		17.57±0.1
	Sc^{3+}	ML/M·L		20.3
	Sm^{3+}	ML/M·L		18.40±0.2
	Sr^{2+}	ML/M·L	9.24	9.34−0.6
		MHL/ML·H		4.63
	Tb^{3+}	ML/M·L		18.52±0.2
	Th^{4+}	ML/M·L		(24.9)
		MHL/ML·H		2.09
		ML/MOHL·H	6.35	6.56
	Tl^{+}	ML/M·L		4.47
		MHL/ML·H		8.61
	Tl^{3+}	ML/M·L		32.8(1.0mol·L^{-1})
		ML/MOHL·H		8.79(1.0mol·L^{-1})
	Tm^{3+}	ML/M·L		18.04±0.1
	Y^{3+}	ML/M·L		17.75±0.1
	Yb^{3+}	ML/M·L		18.06±0.1
	Zn^{2+}	ML/M·L	15.2	15.3±0.1
		MHL/ML·H		2.75
	Zr^{4+}	ML/M·L		(24.7)
二亚乙基三胺	Ag^{+}	ML/M·L		6.1
		MHL/ML·H		7.0
		M_2L/ML·H		1.4
	Cd^{2+}	ML/M·L	(8.05)(25℃, 0.5)	8.4
		ML_2/M·L^2	13.84(25℃, 0.5)	13.8
	Co^{2+}	ML/M·L	8.0+0.2; 8.1; 8.57 (1.0mol·L^{-1})	
		ML_2/M·L^2	13.9; 14.1; 14.77 (1.0mol·L^{-1})	
	Cr^{2+}	ML/M·L		6.61
		ML_2/M·L^2		9.34
二亚乙基三胺 DIEN	Cu^{2+}	ML/M·L	15.9±0.1	16.1; 15.6(25℃, 0)
		ML_2/M·L^2	20.9+0.1	21.2
		MHL/ML·H	3.2	
		MHL_2/ML_2·H	8.2	
		MOHL/ML·OH	4.6±0.1	4.6
	Fe^{2+}	ML/M·L	6.23 (30℃, 1.0mol·L^{-1})	
		ML_2/M·L^2	10.53(1.0mol·L^{-1})	

续表

螯合剂	离子	平衡	lgK (25℃,0.1mol·L⁻¹)	lgK (20℃,0.1mol·L⁻¹)
二亚乙基三胺 DIEN	Hg^{2+}	ML/M·L		21.8(20℃,0.5)
		$ML_2/M·L^2$	25.02	29(20℃,0.5)
		MHL/ML·H		3.9(20℃,0.5)
		MOHL/ML·OH		6.3(20℃,0.5)
	Mn^{2+}	ML/M·L	3.99 (30℃,1.0mol·L^{-1})	
		$ML_2/M·L^2$	6.91(1.0mol·L^{-1})	
	Ni^{2+}	ML/M·L	10.5;10.7 (0.5mol·L^{-1})	10.7;10.96(25℃,1.0)
		$ML_2/M·L^2$	18.6;18.9 (0.5mol·L^{-1})	18.9;19.27(25℃,1.0)
	Pb^{2+}	ML/M·L	8.50	
		$ML_2/M·L^2$	10.37	
	Pd^{2+}	$MHL_2/ML_2·H$	6.1(1.0mol·L^{-1})	
		$MH_2L_2/MHL_2·H$	2.5(1.0mol·L^{-1})	
	Zn^{2+}	ML/M·L	8.8;9.22 (1.0mol·L^{-1})	8.9;8.7(25℃,0)
		ML_2/ML^2	14.3	14.5
二乙硫醚二胺四乙酸 DESTA TEDTA	Ba^{2+}	ML/M·L		5.34
		MHL/ML·H		6.98
	Ca^{2+}	ML/M·L	6.18	6.21
		MHL/ML·H		6.70
		$M_2L/ML·M$		1.2
	Cd^{2+}	ML/M·L	14.28	14.38±0.7
		MHL/ML·H		3.33+0.4
	Co^{2+}	ML/M·L	13.93	13.99
		MHL/ML·H		3.80
	Cu^{2+}	ML/M·L	16.45	16.57−0.1
		MHL/ML·H		4.94
	Fe^{2+}	ML/M·L		11.57+0.07
		MHL/ML·H		4.76−0.4
	Fe^{3+}	ML/M·L		20.41
	Ga^{3+}	ML/M·L		17.3
		MHL/ML·H		3.2
		MOHL/ML·OH		7.14
	Hg^{2+}	ML/M·L	23.6	23.9−0.1
		MHL/ML·H		3.2−0.01
	In^{3+}	ML/M·L		20.26
		MHL/ML·H		1.88
		MOHL/ML·OH		4.2
	La^{2+}	ML/M·L	12.8	12.8
	Mg^{2+}	ML/M·L	4.66	4.61
		MHL/ML·H		8.01
	Mn^{2+}	ML/M·L	10.05	10.07−0.4
		MHL/ML·H		4.88−0.02
	Ni^{2+}	ML/M·L	15.6	15.7−0.7
		MHL/ML·H		3.1
	Pb^{2+}	ML/M·L	13.69	13.86
		MHL/ML·H		4.35
	Sr^{2+}	ML/M·L		5.94
		MHL/ML·H		6.56
	Th^{4+}	ML/M·L		19.8

续表

螯合剂	离子	平衡	lgK (25℃,0.1mol·L^{-1})	lgK (20℃,0.1mol·L^{-1})
二乙硫醚二胺四乙酸 DESTA TEDTA	Th^{4+}	MHL/ML·H		2.43
		MOHL/ML·OH		7.24
	Tl^{+}	ML/M·L		4.47
		MHL/ML·H		8.8
	Tl^{3+}	ML/M·L	31.8 (20℃,1.0mol·L^{-1})	
		ML/MOHL·H	8.46 (20℃,1.0mol·L^{-1})	
	Zn^{2+}	ML/M·L	13.39	13.44−0.3
		MHL/ML·H		4.03
	Zr^{4+}	ML/M·L		(23.2)
二乙三胺-N-甲基-N′,N′,N″,N″-四乙酸	Ba^{2+}	ML/M·L		7.21
		MHL/ML·H		6.3
	Ca^{2+}	ML/M·L		9.55
		MHL/ML·H		5.0
	Cd^{2+}	ML/M·L		17.44
	Hg^{2+}	ML/M·L		24.66
		MHL/ML·H		3.5
	Mg^{2-}	ML/M·L		7.31
		MHL/ML·H		6.5
	Sr^{2+}	ML/M·L		8.35
		MHL/ML·H		5.7
三亚乙基四胺	Ag^{+}	ML/M·L		7.65
		MHL/ML·H		8.0
		MH_2L/MHL·H		6.2
		M_2L/ML·M		2.4
	Cd^{2+}	ML/M·L	10.63+0.2 11.04(1.0mol·L^{-1})	10.75
		MHL/ML·H		6.2
	Co^{2+}	ML/M·L	10.95−0.5;11.35 (1.0mol·L^{-1})	11.09
		MHL/ML·H		5.7
	Cr^{2+}	ML/M·L	7.9(26℃,0.1)	7.71
	Cu^{2+}	ML/M·L	20.1	20.4
		MHL/ML·H		3.5
		ML/MOHL·H	10.8	10.8
	Fe^{2+}	ML/M·L	7.76;8.39(25℃,1.0)	7.84
	Hg^{2+}	ML/M·L	25.0	25.3(0.5mol·L^{-1})
		MHL/ML·H		5.5(0.5mol·L^{-1})
	Mn^{2+}	ML/M·L	4.90;5.46(25℃,1.0)	
	Ni^{2+}	ML/M·L	13.8+0.3;14.4 (0.5mol·L^{-1})	14.0
		ML_2/M·L^2	18.6(25℃,0.5)	
		M_2L_3/M^2L^3	36.9(25℃,0.5)	
		MHL/ML·H		4.8
	Pb^{2+}	ML/M·L	10.4	
	Zn^{2+}	ML/M·L	12.03−0.1	12.14
		MHL/ML·H		5.1
三乙四胺-N,N′-二甲基-N″,N″,N‴,N‴-四乙酸	Ba^{2+}	ML/M·L		6.24
		MHL/ML·H		7.1
	Ca^{2+}	ML/M·L		9.42
		MHL/ML·H		5.5

续表

螯合剂	离子	平衡	lgK (25℃,0.1mol·L^{-1})	lgK (20℃,0.1mol·L^{-1})
三乙四胺-N,N'-二甲基-N″,N″,N‴,N‴-四乙酸	Cd^{2+}	ML/ML·H		17.77
		MHL/ML·H		4.6
	Hg^{2+}	ML/M·L		27.68
		MHL/ML·H		4.1
	Mg^{2+}	ML/M·L		4.31
		MHL/ML·H		9.5
		M_2L/ML·M		2.4
	Sr^{2+}	ML/M·L		6.71
		MHL/ML·H		6.7
三乙四胺六乙酸 TTHA	Ag^{+}	ML/M·L	9.0	
		MHL/ML·H	9.11	
		M_2L/ML·M	5.22	
	Al^{3+}	ML/M·L	21.0	
		MHL/ML·H	5.85	
		M_2L/ML·M	9.2	
		$(MOH)_2L/M_2L\cdot(OH)^2$	15.9	
	Am^{3+}	ML/M·L	(26.6)+1	
	Ba^{2+}	ML/M·L		8.22(30℃)
		MHL/ML·H		7.66(30℃)
		MH_2L/MHL·H		(5.5)(30℃)
		M_2L/ML·M		3.4
	Bi^{3+}	MHL/ML·H	4.16	
		MH_2L/MHL·H	2.84	
		MH_3L/MH_2L·H	2.11	
	Ca^{2+}	ML/M·L	9.89	10.52
		MHL/ML·H	8.53	8.56
		MH_2L/MHL·H	4.87	4.75
		M_2L/ML·M	4.3	4.3
		M_3L/M_2L·M	4.0	
	Cd^{2+}	ML/M·L	18.6±0.2	
		MHL/ML·H	8.5±0.2	
		MH_2L/MHL·H	3.1+0.1	
		MH_3L/MH_2L·H	2.7	
		M_2L/ML·M	8.3±0.1	
	Co^{2+}	ML/M·L	18.4	
		MHL/ML·H	8.05±0.08	
		MH_2L/MHL·H	4.03	
		MH_3L/MH_2L·H	2.65	
		MH_4L/MH_3L·H	1.57	
		M_2L/ML·M	9.7	
		M_2HL/M_2L·H	3.0	
		M_2H_2L/M_2HL·H	2.6	
	Co^{3+}	ML/M·L	39.9	
	Cu^{2+}	ML/M·L	20.5−0.2	21.8
		MHL/ML·H	7.98±0.02	8.03
		MH_2L/MHL·H	4.05	
		MH_3L/MH_2L·H	2.86	
		MH_4L/MH_3L·H	2.04	
		M_2L/ML·M	13.4	13.64
		M_2HL/M_2L·H	3.0	
		M_2H_2L/M_2HL·H	2.7	
	Er^{3+}	ML/M·L	23.4	

续表

螯合剂	离子	平衡	lgK (25℃,0.1mol·L⁻¹)	lgK (20℃,0.1mol·L⁻¹)
三乙四胺六乙酸 TTHA	Er^{3+}	MHL/ML·H	4.50	
		M_2L/ML·M	3.7	
		$(MOH)_2L/M_2L\cdot(OH)^2$	13.0	
	Fe^{2+}	ML/M·L	17.0±0.3	
		MHL/ML·H	8.56±0.1	
		MH_2L/MHL·H	3.8±0.5	
		MOHL/ML·OH	4.98	
		$M(OH)_2L$/MOHL·OH	4.19	
		M_2OHL/M_2L·OH	5.27	
		$(MOH)_2L/M_2OHL$·OH	5.18	
		M_2L/ML·M	9.36	
	Fe^{3+}	ML/M·L	26.8	
		MHL/ML·H	7.55±0.05	
		MH_2L/MHL·H	2.68±0.08	
		MOHL/ML·OH	4.20	
		$M(OH)_2L$/MOHL·OH	3.50	
		M_2L/ML·M	13.7	
		$M_2L/(MOH)_2L\cdot H^2$	6.4±0.2	
	Ga^{3+}	MHL/ML·H	4.52	
		MH_2L/MHL·H	3.54	
		MH_3L/MH_2L·H	2.29	
		M_2L/ML·M	10.0	
	Hf^{4+}	$MH_2L/M\cdot H_2L$		19.1(0.5mol·L⁻¹)
	Hg^{2+}	ML/M·L	26.1±0.7	
		MHL/ML·H	6.3±0.3	
		MH_2L/MHL·H	3.5±0.2	
		MH_3L/MH_2L·H	3.0	
		M_2L/ML·M	12.3+0.1	
		M_2HL/M_2L·H	3.6+0.1	
	Hg^{2+}	M_2H_2L/M_2HL·H	2.7	
		$(MOH)_2L/M_2L\cdot(OH)^2$	12.8−0.8	
	Ho^{3+}	MHL/ML·H	4.67	
		MH_2L/MHL·H	2.33	
		M_2L/ML·M	2.9	
	La^{3+}	ML/M·L	22.3+0.8	
		MHL/ML·H	3.51−0.2	
		MH_2L/MHL·H	3.11	
		M_2L/ML·M	3.4±0.8	
	Mg^{2+}	ML/M·L	8.43−0.3	8.47(30℃)
		MHL/ML·H	9.31−0.01	9.25(30℃)
		MH_2L/MHL·H	4.65	(4.0)(30℃)
		M_2L/ML·M	5.5+0.4	5.9(30℃)
		M_3L/M_2L·M	5.3	
	Mn^{2+}	ML/M·L	16.0	
		MHL/ML·H	8.74	
		MH_2L/MHL·H	3.45	
		M_2L/ML·M	6.54	
	Nd^{3+}	ML/M·L	22.8	
		MHL/ML·H	3.94±0.01	
		MH_2L/MHL·H	2.93	
		M_2L/ML·M	3.9−0.2	
		$(MOH)_2L/M_2L\cdot(OH)^2$	11.5	

续表

螯合剂	离子	平衡	lgK (25℃,0.1mol·L^{-1})	lgK (20℃,0.1mol·L^{-1})
三乙四胺六乙酸 TTHA	Ni^{2+}	ML/M·L	19.4−0.5	
		MHL/ML·H	7.98+1	
		MH_2L/MHL·H	(4.86)	
		MH_3L/MH_2L·H	2.74	
		MH_4L/MH_3L·H	1.15	
		M_2L/ML·M	13.0	
		M_2HL/M_2L·H	2.6	
		M_2H_2L/M_2HL·H	2.3	
	Pb^{2+}	ML/M·L	18.5±0.1	
		MHL/ML·H	8.15±0.05	
		MHL/MHL·H	3.8	
		MH_3L/MH_2L·H	2.8	
		M_2L/ML·M	10.8±0.2	
		M_2HL/M_2L·H	3.0	
		M_2H_2L/M_2HL·H	2.6	
	Sm^{3+}	ML/M·L	23.2	
		MHL/ML·H	4.49	
		MH_2L/MHL·H	2.60	
		M_2L/ML·M	5.1	
	Sr^{2+}	ML/M·L	9.26(30℃)	
		MHL/ML·H	7.78(30℃)	
		MH_2L/MHL·H	(4.2)(30℃)	
		M_2L/ML·M	3.4(30℃)	
	Th^{4+}	ML/M·L	31.9	
		MHL/ML·H	3.05	
	U^{4+}	MHL/ML·H	2.28	
	Zn^{2+}	ML/M·L	18.0±0.2	18.1
		MHL/ML·H	8.13±0.03	8.03
		MH_2L/MHL·H	4.6	
		MH_3L/MH_2L·H	3.2	
		M_2L/ML·M	11.9±0.2	11.9
		M_2HL/M_2L·H	3.0	
		M_2H_2L/M_2HL·H	2.6	
	Zr^{4+}	$MH_2L/M·H_2L$		19.7(0.5mol·L^{-1})
三乙胺五乙酸 DTPA DETPA	Ag^{+}	ML/M·L	8.61+0.09	
	Al^{3+}	ML/M·L	18.7	18.6−0.2
		MHL/ML·H	4.3	4.63
		MOHL/ML·OH	6.6	
	Am^{3+}	ML/M·L	(22.9)±1	
	Ba^{2+}	ML/M·L	8.78	8.87−0.2
		MHL/ML·H	5.34	5.55
	Bi^{3+}	ML/M·L		35.6(1.0mol·L^{-1})
		MHL/ML·H	2.4	2.6(1.0mol·L^{-1})
		MH_2L/MHL·H	1.8	
		MOHL/ML·OH		2.7(1.0mol·L^{-1})
	Bk^{3+}	ML/M·L	(22.8)	
	Ca^{2+}	ML/M·L	10.75	10.83±0.06
		MHL/ML·H	6.11	6.11−0.2
		M_2L/ML·M	1.6	1.98
	Cd^{2+}	ML/M·L	19.0	19.2±0.1
		MHL/ML·H	4.17	4.06+0.03
		MH_2L/MHL·H	3.33	

续表

螯合剂	离子	平衡	lgK (25℃,0.1mol·L⁻¹)	lgK (20℃,0.1mol·L⁻¹)
三乙胺五乙酸 DTPA DETPA	Cd^{2+}	$M_2L/ML\cdot M$	2.3	2.96
	Ce^{3+}	$ML/M\cdot L$	20.33	20.40+0.2
	Cf^{3+}	$ML/M\cdot L$	(22.6)	
	Cm^{3+}	$ML/M\cdot L$	(23.0)±0.8	
	Co^{2+}	$ML/M\cdot L$	19.15	19.27±0.9
		$MHL/ML\cdot H$	4.94	4.74+0.07
		$MH_2L/MHL\cdot H$	3.22	
		$M_2L/ML\cdot M$	3.74	3.51
	Cu^{2+}	$ML/M\cdot L$	21.38	21.55−0.4
		$MHL/ML\cdot H$	4.81	4.74+0.05
		$MH_2L/MHL\cdot H$	3.04	
		$M_2L/ML\cdot M$	6.79	5.54
	Dy^{3+}	$ML/M\cdot L$	22.82	22.92+0.6
		$MHL/ML\cdot H$		2.19
	Er^{3+}	$ML/M\cdot L$	22.74	22.83+0.4
		$MHL/ML\cdot H$		2.00
	Eu^{3+}	$ML/M\cdot L$	22.39	22.49+0.7
		$MHL/ML\cdot H$		2.15
		$M_2L/ML\cdot M$		3.06
	Es^{3+}	$ML/M\cdot L$	(22.6)	
	Fe^{2+}	$ML/M\cdot L$	16.4	16.5±0.5
		$MHL/ML\cdot H$	5.30	5.35−0.2
		$MOHL/ML\cdot OH$	5.01	
		$M(OH)_2L/MOHL\cdot OH$	4.37	
		$M_2L/ML\cdot M$		2.98
	Fe^{3+}	$ML/M\cdot L$		28.0±0.7
		$MHL/ML\cdot H$	3.56	3.58−0.02
		$MOHL/ML\cdot OH$	4.12	3.9
	Fm^{3+}	$ML/M\cdot L$	(22.7)	
	Ga^{3+}	$ML/M\cdot L$		25.54
		$MHL/ML\cdot H$		4.35
		$MOHL/ML\cdot OH$		6.52
	Gd^{3+}	$ML/M\cdot L$	22.46	22.56+0.6
		$MHL/ML\cdot H$		2.39
	Hf^{4+}	$ML/M\cdot L$		35.4(0.23mol·L⁻¹)
	Hg^{2+}	$ML/M\cdot L$	26.40	26.70±0.6
		$MHL/ML\cdot H$		4.24−0.1
	Ho^{3+}	$ML/M\cdot L$	22.78	22.88
		$MHL/ML\cdot H$		2.25
	In^{3+}	$ML/M\cdot L$		29.0
		$MOHL/ML\cdot OH$		2.06
	La^{3+}	$ML/M\cdot L$	19.48	19.54±0.5
		$MHL/ML\cdot H$		2.60
	Li^{+}	$ML/M\cdot L$	3.1	
	Lu^{3+}	$ML/M\cdot L$	22.44	22.60
		$MHL/ML\cdot H$		2.18
	Mg^{2+}	$ML/M\cdot L$	9.34	9.30−0.3
		$MHL/ML\cdot H$	6.85	7.09
	Mn^{2+}	$ML/M\cdot L$	15.51	15.60±0.4
		$MHL/ML\cdot H$	4.40	4.64−0.2
		$M_2L/ML\cdot M$		2.09
	Mn^{3-}	$ML/M\cdot L$		31.1(1.0mol·L⁻¹)

续表

螯合剂	离子	平衡	lgK (25℃, 0.1mol·L^{-1})	lgK (20℃, 0.1mol·L^{-1})
三乙胺五乙酸 DTPA DETPA	Nd^{3+}	ML/M·L	21.60	21.69+0.6
		MHL/ML·H		2.39
		M_2L/ML·M		4.29
	Ni^{2+}	ML/M·L	20.17	20.32±0.2
		MHL/ML·H	5.67	5.62−0.03
		MH_2L/MHL·H	3.02	
		M_2L/ML·M	5.59	5.41
	Np^{4+}	ML/M·L	30.3(1.0mol·L^{-1})	
	Pb^{2+}	ML/M·L	18.66	18.80±0.2
		MHL/ML·H		4.52
		M_2L/ML·M		3.41
	Pd^{2+}	MHL/ML·H		3.67(1.0mol·L^{-1})
	Pr^{3+}	ML/M·L	21.07	21.15+0.8
		MHL/ML·H		2.38
	Sb(Ⅲ)	MHL/ML·H	3.31	3.57
	Sc^{3+}	ML/M·L	(24.4)	(24.5)
	Sm^{3+}	ML/M·L	22.34	22.44+1
		MHL/ML·H		2.20
		M_2L/ML·M		3.11
	Sn^{2+}	ML/M·L		20.7(1.0mol·L^{-1})
		MHL/ML·H		4.1(1.0mol·L^{-1})
		MH_2L/MHL·H		2.5(1.0mol·L^{-1})
	Sr^{2+}	ML/M·L	9.68	9.77−0.09
		MHL/ML·H	5.4	5.69
	Tb^{3+}	ML/M·L	22.71	22.81+0.5
		MHL/ML·H		2.14
	Th^{4+}	ML/M·L		(28.78)
		MHL/ML·H		2.16
		MOHL/ML·OH		4.9
	Tl^{+}	ML/M·L		5.97
		MHL/ML·H		8.8
	Tl^{3+}	ML/M·L		46.0(1.0mol·L^{-1})
	Tm^{3+}	ML/M·L	22.72	22.80+0.3
		MHL/ML·H		1.90
	U^{4+}	ML/MOHL·H		7.69
	Y^{3+}	ML/M·L	22.05	22.13+0.4
		MHL/ML·H		1.91
	Yb^{3+}	ML/M·L	22.62	22.70+0.4
		MHL/ML·H		2.30
	Zn^{2+}	ML/M·L	18.29	18.40±0.5
		MHL/ML·H	5.60	5.43+0.03
		MH_2L/MHL·H	3.06	
		M_2L/ML·M	4.48	4.36
	Zr^{4+}	ML/M·L		36.9(1.0mol·L^{-1}) 35.8(0.23mol·L^{-1})
		MOHL/ML·OH		8.1(1.0mol·L^{-1})
五亚乙基六胺	Cd^{2+}	ML/M·L		16.1
		MHL/ML·H		6.49
	Co^{2+}	ML/M·L	15.6	15.8
		MHL/ML·H	6.82	6.95
	Cu^{2+}	ML/M·L	22.1	22.4
		MHL/ML·H	8.01	8.16

续表

螯合剂	离子	平衡	lgK (25℃,0.1mol·L⁻¹)	lgK (20℃,0.1mol·L⁻¹)
五亚乙基六胺	Cu^{2+}	$MH_2L/MHL \cdot H$		3.62
		$MH_3L/MH_2L \cdot H$		3.24
	Fe^{2+}	$ML/M \cdot L$	11.1	11.2
		$MHL/ML \cdot H$		7.7
	Hg^{2+}	$ML/M \cdot L$		29.6(0.5mol·L^{-1})
		$MHL/ML \cdot H$		8.62(0.5mol·L^{-1})
		$MH_2L/MHL \cdot H$		4.7(0.5mol·L^{-1})
		$MH_3L/MH_2L \cdot H$		2.6(0.5mol·L^{-1})
	Mn^{2+}	$ML/M \cdot L$	9.26	9.37
	Ni^{2+}	$ML/M \cdot L$	19.1	19.3
		$MHL/ML \cdot H$	6.62	6.75
	Zn^{2+}	$ML/M \cdot L$	16.06	16.24
		$MHL/ML \cdot H$	8.01	8.16
四亚乙基五胺	Ag^{+}	$ML/M \cdot L$	7.4	
		$MHL/ML \cdot H$	8.3	
		$MH_2L/MHL \cdot H$	7.5	
		$MH_3L/MH_2L \cdot H$	5.5	
	Cd^{2+}	$ML/M \cdot L$	14.0	14.2
	Co^{2+}	$ML/M \cdot L$	13.3−0.1	13.5
		$MH_2L/ML \cdot H$	10.4	
	Cu^{2+}	$ML/M \cdot L$	22.8+0.1	23.1
		$MHL/ML \cdot H$	5.2	
		$MH_2L/MHL \cdot H$	3.8	
	Fe^{2+}	$ML/M \cdot L$	9.85	9.96
		$MHL/ML \cdot H$	7.1	
	Hg^{2+}	$ML/M \cdot L$	27.7	
	Mn^{2+}	$ML/M \cdot L$	6.55+0.4	6.60
	Ni^{2+}	$ML/M \cdot L$	17.4±0.4	17.6
		$MHL/ML \cdot H$	4.1	
		$MH_2L/MHL \cdot H$	4.0	
	Pb^{2+}	$ML/M \cdot L$	10.5	
	Zn^{2+}	$ML/M \cdot L$	15.1+0.3	15.3
		$MH_2L/ML \cdot H^2$	9.4	
6-甲基-2-氨基甲基吡啶-*N*,*N'*-二乙酸 6-甲基-PADA	Ce^{3+}	$ML/M \cdot L$	6.00	
		$ML_2/M \cdot L^2$	10.07	
	Dy^{3+}	$ML/M \cdot L$	7.23	
		$ML_2/M \cdot L^2$	12.15	
	Er^{3+}	$ML/M \cdot L$	7.42	
		$ML_2/M \cdot L^2$	12.64	
	Eu^{3+}	$ML/M \cdot L$	6.76	
		$ML_2/M \cdot L^2$	11.26	
	Gd^{3+}	$ML/M \cdot L$	6.71	
		$ML_2/M \cdot L^2$	11.32	
	Ho^{3+}	$ML/M \cdot L$	7.30	
		$ML_2/M \cdot L^2$	12.33	
	La^{3+}	$ML/M \cdot L$	5.72	
		$ML_2/M \cdot L^2$	9.57	
	Lu^{3+}	$ML/M \cdot L$	7.60	
		$ML_2/M \cdot L^2$	12.99	
	Nd^{3+}	$ML/M \cdot L$	6.28	
		$ML_2/M \cdot L^2$	10.54	
	Pr^{3+}	$ML/M \cdot L$	6.18	

续表

螯合剂	离子	平衡	lgK (25℃,0.1mol·L⁻¹)	lgK (20℃,0.1mol·L⁻¹)
6-甲基-2-氨基甲基吡啶-N,N'-二乙酸 6-甲基-PA-DA	Pr^{3+}	$ML_2/M \cdot L^2$	10.42	
	Sm^{3+}	$ML/M \cdot L$	6.57	
		$ML_2/M \cdot L^2$	11.05	
	Tb^{3+}	$ML/M \cdot L$	7.16	
		$ML_2/M \cdot L^2$	12.10	
	Tm^{3+}	$ML/M \cdot L$	7.54	
		$ML_2/M \cdot L^2$	12.81	
	Y^{3+}	$ML/M \cdot L$	6.84	
		$ML_2/M \cdot L^2$	11.58	
	Yb^{3+}	$ML/M \cdot L$	7.65	
		$ML_2/M \cdot L^2$	12.98	
1-甲基乙二胺四乙酸 MEDTA PDTA	Ag^+	$ML/M \cdot L$		8.05
	Ba^{2+}	$ML/M \cdot L$	8.53	8.55±0.06
	Ca^{2+}	$ML/M \cdot L$	11.59	11.63±0.08
	Cd	$ML/M \cdot L$	17.6(0.2mol·L⁻¹)	17.83+0.4
	Ce^{3+}	$ML/M \cdot L$		16.79
	Co^{2+}	$ML/M \cdot L$	17.3(0.2mol·L⁻¹)	
		$MHL/ML \cdot H$	2.46(1.0mol·L⁻¹)	
	Co^{3+}	$ML/M \cdot L$	42.3(0.2mol·L⁻¹)	
	Cu^{2+}	$ML/M \cdot L$	19.8(0.2mol·L⁻¹)	19.94
	Dy^{3+}	$ML/M \cdot L$		19.05
	Er^{3+}	$ML/M \cdot L$		19.61
	Eu^{3+}	$ML/M \cdot L$		18.26
	Fe^{2+}	$ML/M \cdot L$	15.5	
	Fe^{3+}	$ML/M \cdot L$	26.0	
	Gd^{3+}	$ML/M \cdot L$		18.21
	Ge(Ⅳ)	$ML/M(OH)_4 \cdot H_4L$	4.78	
		$MOHL/M(OH)_4 \cdot H_3L$	4.88	
		$ML/MOHL \cdot H$	2.50	
	Hg^{2+}	$ML/M \cdot L$		22.81+0.3
		$MHL/ML \cdot H$		3.12
	Ho^{3+}	$ML/M \cdot L$		19.30
	La^{3+}	$ML/M \cdot L$		16.42
	Li^+	$ML/M \cdot L$		3.43
	Lu^{3+}	$ML/M \cdot L$		20.56
	Mg^{2+}	$ML/M \cdot L$	10.03	10.02±0.04
	Mn^{2+}	$ML/M \cdot L$	14.9(0.2mol·L⁻¹)	
	Na^+	$ML/M \cdot L$		2.24
	Nd^{3+}	$ML/M \cdot L$		17.54
	Ni^{2+}	$ML/M \cdot L$	19.6(0.2mol·L⁻¹)	
		$MHL/ML \cdot H$	2.34(1.0mol·L⁻¹)	
	Pb^{2+}	$ML/M \cdot L$	18.9(0.2mol·L⁻¹)	18.97+0.2
	Pd^{2+}	$ML/M \cdot L$	(20.2)(20℃)	(19.4)
	Pr^{3+}	$ML/M \cdot L$		17.17
	Sm^{3+}	$ML/M \cdot L$		17.97
	Sr^{2+}	$ML/M \cdot L$	(5.59)	9.60±0.07
	Tb^{3+}	$ML/M \cdot L$		18.64
	Tl^+	$ML/M \cdot L$		7.02
	Tm^{3+}	$ML/M \cdot L$		20.08
	Y^{3+}	$ML/M \cdot L$		18.78
	Yb^{3+}	$ML/M \cdot L$		20.25
	Zn^{2+}	$ML/M \cdot L$	17.3(0.2mol·L⁻¹)	

续表

螯合剂	离子	平衡	lgK (25℃,0.1mol·L^{-1})	lgK (20℃,0.1mol·L^{-1})
环己二胺四乙酸	Ag^{+}	ML/M·L	9.03	
CYDTA	Al^{3+}	ML/M·L	19.6	19.5−0.2
DCTA		MHL/ML·H	2.2(0.2mol·L^{-1})	2.0+0.6
		ML/MOHL·H	7.82(0.2mol·L^{-1})	7.58
	Am^{3+}	ML/M·L	(19.5)	
	Ba^{2+}	ML/M·L	8.6	8.69
		MHL/ML·H		6.86
	Be^{2+}	ML/M·L		11.51
	Bi^{3+}	ML/M·L	31.9(0.5mol·L^{-1})	32.3
		MHL/ML·H		1.25(1.0mol·L^{-1})
		MOHL/ML·OH		3.0(1.0mol·L^{-1})
	Bk^{3+}	ML/M·L	(19.9)	
	Ca^{2+}	ML/M·L	13.15	13.20−0.1
	Cd^{2+}	ML/M·L	19.84	19.93±0.2
		MHL/ML·H		3.0
	Ce^{3+}	ML/M·L		17.46−0.08
	Cf^{3+}	ML/M·L	(20.1)	
	Cm^{3+}	ML/M·L	(19.5)	
	Co^{2+}	ML/M·L	19.58	19.2−0.1
		MHL/ML·H		2.9
	Cu^{2+}	ML/M·L	21.92	22.00+0.3
		MHL/ML·H	2.68(1.25mol·L^{-1})	3.1
	Dy^{3+}	ML/M·L		20.39−0.04
		MHL/ML·H		2.16
	Er^{3+}	ML/M·L		21.38−0.5
		MHL/ML·H		2.43
	Es^{3+}	ML/M·L	(20.1)	
	Eu^{3+}	ML/M·L		19.32±0.2
		MHL/ML·H		2.17
	Fe^{2+}	ML/M·L	18.90	(19.0)
		MHL/ML·H	2.7(0.2mol·L^{-1})	
	Fe^{3+}	ML/M·L	30.0	30.1(0.2mol·L^{-1})
		ML/MOHL·H	9.32(1.0mol·L^{-1})	9.70
		$(MOHL)_2/(MOHL)^2$	1.01(1.0mol·L^{-1})	
	Ga^{3+}	ML/M·L		23.2+0.4
		MHL/ML·H		(2.42)
		MOHL/ML·OH		6.46
	Gd^{3+}	ML/M·L		19.47−0.04
	Hg^{2+}	ML/M·L	24.79	25.00+0.3
		MHL/ML·H		3.1+0.4
		ML/MOHL·H		10.46
	Ho^{3+}	ML/M·L		20.6
		MHL/ML·H		2.41
	In^{3+}	ML/M·L		28.8+0.4
		MOHL/ML·OH		5.00
	La^{3+}	ML/M·L	16.98	16.96+0.04
		MHL/ML·H		2.24±0.3
	Lu^{3+}	ML/M·L		22.21−0.6
		MHL/ML·H		2.31
	Mg^{2+}	ML/M·L	11.07	11.02+0.03
	Mn^{2+}	ML/M·L	17.43	17.48
		MHL/ML·H		2.8

续表

螯合剂	离子	平衡	lgK (25℃,0.1mol·L⁻¹)	lgK (20℃,0.1mol·L⁻¹)
环已二胺四乙酸 DCTA CYDTA	Mn^{3+}	ML/M·L	28.9(0.2mol·L^{-1})	
	Nd^{3+}	ML/M·L		18.38−0.05
		MHL/ML·H		2.22−0.2
	Ni^{2+}	ML/M·L	20.2	20.3±0.1
		MHL/ML·H	2.74(1.25mol·L^{-1})	
	Pb^{2+}	ML/M·L	20.24	20.38−0.2
	Pd^{2+}	MHL/ML·H		3.6(1.0mol·L^{-1})
	Pm^{3+}	ML/M·L		18.9
	Pr^{3+}	ML/M·L		18.01−0.2
		MHL/ML·H		2.35
	Sc^{3+}	ML/M·L		26.1
		MOHL/ML·OH		2.6
	Sm^{3+}	ML/M·L		19.08+0.2
		MHL/ML·H		2.18
	Sn^{2+}	ML/M·L		17.8(1.0mol·L^{-1})
		MHL/ML·H		3.1(1.0mol·L^{-1})
		$MH_2L/MHL \cdot H$		2.5(1.0mol·L^{-1})
	Sr^{2+}	ML/M·L	10.58	10.59+0.1
	Tb^{3+}	ML/M·L		20.20−0.2
		MHL/ML·H		2.11
	Th^{4+}	ML/M·L		25.6
		MHL/ML·H		2.50
		ML/MOHL·H	7.85	
		$(MOHL)_2/(MOHL)^2$	4.3	
	Tl^{+}	ML/M·L		6.7
	Tl^{3+}	ML/M·L		38.3(20℃,1.0)
	Tm^{3+}	ML/M·L		21.66−0.5
		MHL/ML·H		2.20
	U^{4+}	ML/M·L		27.6
		ML/MOHL·H	4.85	
		$(ML)^2/(MOHL)_2 \cdot H^2$	6.24	
		$(MOHL)_2/(MOHL)^2$	3.50	
	UO_2^{2+}	MHL/M·HL		5.27
	VO^{2+}	ML/M·L		20.10
	Y^{3+}	ML/M·L		19.85+0.2
		MHL/ML·H		2.18
	Yb^{3+}	ML/M·L		21.82−0.3
		MHL/ML·H		2.36
	Zn^{2+}	ML/M·L	19.35	19.37−0.1
		MHL/ML·H		2.9
	Zr^{4+}	ML/M·L		29.9(2$HClO_4$)
氨三乙酸 NTA	Ag^{+}	ML/M·L		(5.16)
	Al^{3+}	ML/M·L	11.4(0.2mol·L^{-1})	
		MHL/ML·H	1.90(0.2mol·L^{-1})	
		ML/MOHL·H	5.09(0.2mol·L^{-1})	5.55
		$MOHL/M(OH)_2L \cdot H$	8.28(0.2mol·L^{-1})	8.81
	Am^{3+}	ML/M·L	(11.5)±0.8	
		$ML_2/M \cdot L^2$	(20.2)±0.9	
	As(Ⅲ)	$M(OH)_2HL/M(OH)_2 \cdot HL$	15.3	
	Ba^{2+}	ML/M·L	4.80	4.82±0.08
	Be^{2+}	ML/M·L		7.11
	Bi^{3+}	ML/M·L		17.5(1.0mol·L^{-1})

续表

螯合剂	离子	平衡	lgK (25℃,0.1mol·L⁻¹)	lgK (20℃,0.1mol·L⁻¹)
氨三乙酸	Bi^{3+}	$ML_2/M \cdot L^2$		26.0(1.0mol·L⁻¹)
NTA	Ca^{2+}	$ML/M \cdot L$	6.39	6.41±0.06
		$ML_2/M \cdot L^2$	8.76	8.86
	Cd^{2+}	$ML/M \cdot L$	9.78	9.83−0.3
		$ML_2/M \cdot L^2$	14.39	14.61
		$ML/MOHL \cdot H$	11.25	
	Ce^{3+}	$ML/M \cdot L$	10.70	10.70±0.1
		$ML_2/M \cdot L^2$	(18.66)	18.68±0.2
		$MOHL/ML \cdot OH$		5.78(0.2mol·L⁻¹)
	Cf^{3+}	$ML/M \cdot L$	(11.9)−0.6	
		$ML_2/M \cdot L^2$	(21.2)−0.2	
	Cm^{3+}	$ML/M \cdot L$	(11.8)−0.8	
		$ML_2/M \cdot L^2$	(20.6)−0.5	
	Co^{2+}	$ML/M \cdot L$	10.38	10.38+0.2
		$ML_2/M \cdot L^2$	14.33	14.39−0.1
		$ML/MOHL \cdot H$	10.80	
	Co^{3+}	$ML/MOHL \cdot H$		6.84
		$MOHL/M(OH)_2L \cdot H$		9.66
	Cr^{3+}	$ML/MOHL \cdot H$		6.23−0.3
		$MOHL/M(OH)_2L \cdot H$		8.45+0.3
	Cu^{2+}	$ML/M \cdot L$	12.94	12.96±0.3
		$ML_2/M \cdot L^2$	17.42	17.43
		$MOHL/ML \cdot OH$	4.39(0.08mol·L⁻¹)	
		$ML/MOHL \cdot H$	9.14	
	Dy^{3+}	$ML/M \cdot L$	11.63	11.62±0.1
		$ML_2/M \cdot L^2$	(20.98)	21.02±0.2
		$MOHL/ML \cdot OH$	(6.84)	
	Er^{3+}	$ML/M \cdot L$	11.90	11.89±0.1
		$ML_2/M \cdot L^2$	(21.09)	21.11±0.2
		$MOHL/ML \cdot OH$	(6.56)	(6.53)(0.2mol·L⁻¹)
	Eu^{3+}	$ML/M \cdot L$	11.32	11.33±0.1
		$ML_2/M \cdot L^2$	(20.64)	20.69±0.2
		$MOHL/ML \cdot OH$	(6.84)	(6.21)(0.2mol·L⁻¹)
	Fe^{2+}	$ML/M \cdot L$		8.33±0.01
		$ML_2/M \cdot L^2$		12.8(0.2mol·L⁻¹)
		$MHL/ML \cdot H$		1.9(0.2mol·L⁻¹)
		$ML/MOHL \cdot H$		10.6
	Fe^{3+}	$ML/M \cdot L$	15.9	15.9+0.4
		$ML_2/M \cdot L^2$		24.3+0.3
		$ML/MOHL \cdot H$	(5.0)(1.0mol·L⁻¹)	(4.1)
		$MOHL/M(OH)_2L \cdot H$		(7.8)
		$(MOHL)_2/(MOHL)^2$	(4.0)(1.0mol·L⁻¹)	
		$(ML)^2/(MOHL)_2 \cdot H^2$	(6.0)(1.0mol·L⁻¹)	
	Ga^{3+}	$ML/M \cdot L$		13.6+0.4
	Gd^{3+}	$ML/M \cdot L$	11.35	11.36±0.1
		$ML_2/M \cdot L^2$	(20.66)	20.72±0.2
		$MOHL/ML \cdot OH$	(6.54)	(6.28)(0.2mol·L⁻¹)
	Hf^{4+}	$ML/M \cdot L$		20.3(0.2mol·L⁻¹)
	Hg^{2+}	$ML/M \cdot L$	14.6	
	Ho^{3+}	$ML/M \cdot L$	11.76	11.75±0.1
		$ML_2/M \cdot L^2$	(21.06)	21.09±0.2
		$MOHL/ML \cdot OH$	(6.66)	(6.43)(0.2mol·L⁻¹)

续表

螯合剂	离子	平衡	lgK (25℃,0.1mol·L⁻¹)	lgK (20℃,0.1mol·L⁻¹)
氨三乙酸	In^{3+}	ML/M·L		16.9
NTA	La^{3+}	ML/M·L	10.47	10.47±0.2
		$ML_2/M \cdot L^2$	(17.83)	17.84±0.3
		MOHL/ML·OH	(5.9)	(5.07)(0.2mol·L^{-1})
	Li^+	ML/M·L		2.51
	Lu^{3+}	ML/M·L	12.32	12.32±0.1
		$ML_2/M \cdot L^2$	(21.65)	21.64±0.2
		MOHL/ML·OH	(6.30)	(6.87)(0.2mol·L^{-1})
	Mg^{2+}	ML/M·L	5.47	5.41±0.1
	Mn^{2+}	ML/M·L	7.46	7.44−0.08
		$ML_2/M \cdot L^2$	10.94	10.99
	Mn^{3+}	ML/M·L		20.25(1.0mol·L^{-1})
	Na^+	ML/M·L		1.22
	Nd^{3+}	ML/M·L	11.10	11.11±0.1
		$ML_2/M \cdot L^2$	(19.51)	19.55±0.2
		MOHL/ML·OH	(5.86)	(6.09)(0.2mol·L^{-1})
	Ni^{2+}	ML/M·L	11.50	11.53−0.3
		$ML_2/M \cdot L^2$	16.32	16.42
		ML/MOHL·H	10.86	
	Np^{4+}	ML/M·L	17.28(1.0mol·L^{-1})	
		$ML_2/M \cdot L^2$	32.06(1.0mol·L^{-1})	
	NpO_2^+	ML/M·L	6.80	
		MHL/ML·H	4.5	
		ML/MOHL·H	11.5	
	Pb^{2+}	ML/M·L	11.34	11.39+0.1
	Pd^{2+}	ML/M·L	19.30(20℃,1.0mol·L^{-1})	
		MHL/ML·H	0.50(20℃,1.0mol·L^{-1})	
	Pm^{3+}	$ML_2/M \cdot L^2$		19.7
	Pr^{3+}	ML/M·L	10.87	10.88±0.1
		$ML_2/M \cdot L^2$	(19.02)	19.06±0.2
		MOHL/ML·OH	(5.72)	(5.99)(0.2mol·L^{-1})
	PuO_2^+	ML/M·L	6.91	
	Sc^{3+}	ML/M·L	12.7	
		$ML_2/M \cdot L^2$		24.1
		MOHL/ML·OH		(7.44)(0.2mol·L^{-1})
	Sm^{3+}	ML/M·L	11.32	11.33±0.1
		$ML_2/M \cdot L^2$	(20.43)	20.48±0.1
		MOHL/ML·OH	(6.59)	(6.16)(0.2mol·L^{-1})
	Sr^{2+}	ML/M·L	4.97	4.98±0.06
	Tb^{3+}	ML/M·L	11.50	11.51±0.1
		$ML_2/M \cdot L^2$	(20.95)	20.99±0.2
		MOHL/ML·OH	(6.67)	(6.34)(0.2mol·L^{-1})
	Th^{4+}	ML/M·L	(13.3)	
		$ML/M(OH)_2L \cdot H^2$	8.6	
	Tl^+	ML/M·L		4.75−0.01
	Tl^{3+}	ML/M·L		20.9(1.0mol·L^{-1})
		$ML_2/M \cdot L^2$		32.5(1.0mol·L^{-1})
	Tm^{3+}	ML/M·L	12.07	12.06±0.1
		$ML_2/M \cdot L^2$	(21.22)	21.23±0.2
		MOHL/ML·OH	(6.24)	(6.62)(0.2mol·L^{-1})
	UO_2^{2+}	ML/M·L	9.50	9.56
	V^{3+}	ML/M·L		13.41

续表

螯合剂	离子	平衡	lgK (25℃, 0.1mol·L⁻¹)	lgK (20℃, 0.1mol·L⁻¹)
氨三乙酸 NTA	V^{3+}	$ML_2/M\cdot L^2$		23.09
		$ML/MOHL\cdot H$		6.16
	VO^{2+}	$ML/MOHL\cdot H$	7.38	
	Y^{3+}	$ML/M\cdot L$	11.42	11.41±0.1
		$ML_2/M\cdot L^2$	(20.41)	20.43±0.1
		$MOHL/ML\cdot OH$	(6.39)	(6.33)(0.2mol·L⁻¹)
	Yb^{3+}	$ML/M\cdot L$	12.21	12.20±0.1
		$ML_2/M\cdot L^2$	(21.41)	21.42±0.2
		$MOHL/ML\cdot OH$	(6.29)	(6.74)(0.2mol·L⁻¹)
	Zn^{2+}	$ML/M\cdot L$	10.66	10.67−0.2
		$ML_2/M\cdot L^2$	14.24	14.29
		$MOHL/ML\cdot OH$	3.55(0.08mol·L⁻¹)	
		$ML/MOHL\cdot H$	10.06	
	Zr^{4+}	$ML/M\cdot L$	20.8	20.8(0.2mol·L⁻¹)
2-氨基丙二酰脲二乙酸 UDA	Ba^{2+}	$ML/M\cdot L$		6.13
		$ML_2/M\cdot L^2$		9.81
	Be^{2+}	$ML/M\cdot L$		10.36
		$MHL/ML\cdot H$		2.71
	Ca^{2+}	$ML/M\cdot L$		8.31
		$ML_2/M\cdot L^2$		13.58
	Cu^{2+}	$MOHL/ML\cdot OH$	4.58(0.05mol·L⁻¹)	
	K^{+}	$ML/M\cdot L$		1.23;19.4 (0mol·L⁻¹)
	Li^{+}	$ML/M\cdot L$		4.90;5.61 (0mol·L⁻¹)
	Mg^{2+}	$ML/M\cdot L$		8.19
		$ML_2/M\cdot L^2$		11.81
	Na^{+}	$ML/M\cdot L$	3.33(20℃,0)	2.72
	Pb^{2+}	$ML/M\cdot L$		12
	Sr^{2+}	$ML/M\cdot L$		6.93
		$ML_2/M\cdot L^2$		10.99
	Tl^{+}	$ML/M\cdot L$		5.99
	UO_2^{2+}	$ML/M\cdot L$	9.52	
2-氨基苯甲酸-N,N-二乙酸 AADA ANDA	Ag^{+}	$ML/M\cdot L$		3.54
	Am^{3+}	$ML/M\cdot L$	8.92	
	Ba^{2+}	$ML/M\cdot L$	3.59	3.57
	Ca^{2+}	$ML/M\cdot L$	5.08	5.06
	Cd^{2+}	$ML/M\cdot L$	7.43	
		$MHL/ML\cdot H$	2.70	
	Ce^{3+}	$ML/M\cdot L$	8.69	
	Cm^{3+}	$ML/M\cdot L$	9.27	
	Co^{2+}	$ML/M\cdot L$	8.42	
	Cu^{2+}	$ML/M\cdot L$	10.93	
	Li^{+}	$ML/M\cdot L$		2.05+0.2
	Mg^{2+}	$ML/M\cdot L$	4.01	3.91
	Mn^{2+}	$ML/M\cdot L$	5.85	
	Na^{+}	$ML/M\cdot L$		0.89+0.09
	Ni^{2+}	$ML/M\cdot L$	9.48	9.46
	Sr^{2+}	$ML/M\cdot L$	3.93	3.91
	Tl^{+}	$ML/M\cdot L$		2.93
	UO_2^{2+}	$ML/M\cdot L$	6.93	
	Zn^{2+}	$ML/M\cdot L$	8.42	

① Fe^{2+}被配位体氧化。

二、EDTA 与金属离子在不同 pH 值的稳定常数

表 12-13 金属离子-EDTA 络合物的条件稳定常数的对数(lgK)

(I=0.1mol·kg^{-1},θ≈20℃)

金属离子 \ pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Ag^{+}					0.7	1.7	2.8	3.9	5.0	5.9	6.8	7.1	6.8	5.0	2.2
Al^{3+}		0.5	2.9	5.4	7.5	9.6	10.4	8.5	6.6	4.5	2.4				
Ba^{2+}						1.3	3.0	4.4	5.5	6.4	7.3	7.7	7.8	7.7	7.3
Bi^{3+}	3.9	9.5	13.6	15.7	16.9	17.9	18.7	19.1	19.1	19.1	19.0	18.4	17.5	16.5	15.5
Ca^{2+}					2.2	4.1	5.9	7.3	8.4	9.3	10.2	10.6	10.7	10.4	9.7
Cd^{2+}		0.1	3.7	6.0	7.9	9.9	11.7	13.1	14.2	15.0	15.5	14.4	12.0	8.4	4.5
Co^{2+}		0.1	3.6	5.9	7.8	9.7	11.5	12.9	13.9	14.5	14.7	14.0	12.1		
Cu^{2+}		2.5	6.0	8.3	10.2	12.2	14.0	15.4	16.3	16.6	16.6	16.1	15.7	15.6	15.6
Fe^{2+}			1.4	3.7	5.7	7.7	9.5	10.9	12.0	12.8	13.2	12.7	11.8	10.8	9.8
Fe^{3+}	2.5	7.3	11.4	13.9	14.7	14.8	14.6	14.1	13.7	13.6	14.0	14.3	14.4	14.4	14.4
Hg^{2+}	0.9	5.6	9.1	11.1	11.3	11.3	11.1	10.5	9.6	8.8	8.4	7.7	6.8	5.8	4.8
La^{3+}			1.6	4.6	6.8	8.8	10.6	12.0	13.1	14.0	14.6	14.3	13.5	12.5	11.5
Mg^{2+}						2.1	3.9	5.3	6.4	7.3	8.2	8.5	8.2	7.4	
Mn^{2+}			1.3	3.6	5.5	7.4	9.2	10.6	11.7	12.6	13.4	13.4	12.6	11.6	10.6
Ni^{2+}		2.5	6.0	8.2	10.1	12.0	13.8	15.2	16.3	17.1	17.4	16.9			
Pb^{2+}		1.5	5.1	7.4	9.4	11.4	13.2	14.5	15.2	15.2	14.8	13.9	10.6	7.6	4.6
Sr^{2+}						2.0	3.8	5.2	6.3	7.2	8.1	8.5	8.6	8.5	8.0
Th^{4+}	2.0	4.9	9.4	12.4	14.5	15.8	16.7	17.4	18.2	19.1	20.0	20.4	20.5	20.5	20.5
Zn^{2+}		0.2	3.7	6.0	7.9	9.9	11.7	13.1	14.2	14.9	13.6	11.0	8.0	4.7	1.0

三、金属指示剂的质子化常数

指示剂的离解常数,以指示剂的阴离子与质子(H^{+})的形成常数,即质子化常数表示。见表 12-14。

表 12-14 金属指示剂与质子(H^{+})和金属离子形成络合物的稳定常数

表中指示剂一栏按碳氢数目多少为序。介质一栏,除另有说明外,溶剂均为水。浓度以物质量浓度(mol·L^{-1})表示。表中列出的是稳定常数的对数值(lgK)。

→0 表示外推至离子强度为零的常数值;0.1$NaClO_4$ 表示 0.1mol·L^{-1} $NaClO_4$ 的浓度;0.1($NaClO_4$)表示加入括号内的惰性盐保持离子强度为 0.1mol·L^{-1}。

指示剂	离子	θ/℃	I/mol·L^{-1}(介质)	lgK
吡啶-2-醛肟 $C_6H_6N_2O$	H^{+}	24	0.1(KNO_3)	K_1 10.02,K_2 3.69
	Cd^{2+}	24	0.1(KNO_3)	K_1 5.2,K_2 4.4
	Co^{2+}	25	0.3$NaClO_4$	K_1 8.8±0.1,K_2 8.8±0.1
	Cu^{2+}	24	0.1(KNO_3)	K_1 10.8,K_2 6.0
	Fe^{2+}	24	0.1(KNO_3)	K_1 9.4,K_2 8.0,K_3 5.1
	Fe^{3+}	24	0.1(KNO_3)	K_1 11.4,K_2 10.3,K_3 8.4
	Hg^{2+}	24	0.1(KNO_3)	K_1 6.5,K_2 5.7
	Mn^{2+}	25	0.3$NaClO_4$	K_1 5.2±0.2,K_2 3.9±0.2
	Ni^{2+}	24	0.1(KNO_3)	K_1 8.1,K_2 6.1,K_3 5.0
	Zn^{2+}	24	0.1(KNO_3)	K_1 5.5,K_2 5.3
铜铁试剂 $C_6H_9N_3O_2$ N-亚硝基苯胲胺	H^{+}	25	0.1($NaClO_4$)	K_1 4.16
	La^{3+}	25	0.1($NaClO_4$)	K_2 4.07,K_3 3.61,β_3 12.90
	Nb(Ⅴ)	25	0.1[$(NH_4)_2SO_4$] 50%乙醇	K($NbOL_2^{+}+L^{-}\rightleftharpoons NbOL_3$)4.83
	Sm^{3+}	25	0.1($NaClO_4$)	K_2 4.83,K_3 3.70,β_3 14.25
	Th^{4+}	25	0.1	K_1 7.35,K_2 6.95,K_3 6.55,K_4 6.15
	UO_2^{2+}	26	≈0	β_2 11.0±0.2

续表

指示剂	离子	θ/℃	I/mol·L^{-1}(介质)	lg$K$
钛试剂 $C_6H_4O_8Na_2S_2$	H^+	20～22	0.1KCl	K_1 12.6±0.2, K_2 7.66±0.02
	Al^{3+}	25	→0	K_1 19.02, K_2 12.08, K_3 2.4
				β_2 31.1, β_3 33.5
	Ba^{2+}	20	0.1(KCl)	K_1 4.1, $K(Ba^{2+}+HL^{3-}\rightleftharpoons BaHL^-)$2.0
	Be^{2+}	20	0.1(KNO_3)	K_1 12.88, K_2 9.37
				$K(Be^{2+}+HL^{3-}\rightleftharpoons BeHL^-)$4.2
				$K(BeL^{2-}+HL^{3-}\rightleftharpoons BeHL_2^{5-})$2.3
	Ca^{2+}	20	0.1(KCl)	K_1 5.80, $K(Ca^{2+}+HL^{3-}\rightleftharpoons CaHL^-)$2.18
	Cd^{2+}	25	→0	K_1 10.29
		25	1($NaClO_4$)	K_1 7.69, K_2 5.60, β_2 13.3
	Co^{2+}	20	0.1(KCl)	K_1 9.49, $K(Co^{2+}+HL^{3-}\rightleftharpoons CoHL^-)$3.08
		25	1($NaClO_4$)	K_1 8.19, K_2 6.22, β_2 14.4
	Cu^{2+}	20	0.1(KCl)	K_1 14.53, $K(Cu^{2+}+HL^{3-}\rightleftharpoons CuHL^-)$5.48
		25	0.1(KNO_3)	K_1 14.57, $K(CuLOH^{3-}+H^+\rightleftharpoons CuL^{2-})$7.2
		25	1($NaClO_4$)	K_1 12.76, K_2 10.97, β_2 23.8
	Fe^{3+}	20	0.1(KCl)	K_1 20.7, K_2 15.2, K_3 11.0, β_2 35.9
				β_3 46.9, $K(Fe^{3+}+HL^{3-}\rightleftharpoons FeHL)$10.00
	Ga^{3+}	23	→0	K_1 5.24
	Ge(Ⅳ)	25	1NaCl	$K(Ge(OH)_4+2H_2L^{2-}\rightleftharpoons GeL_2^{4-})$3.89
				$K(Ge(OH)_4+3H_2L^{2-}\rightleftharpoons GeL_3^{8-}+2H^+)$3.70
	In^{3+}	20	0.1	K_1 3.75
	Mg^{2+}	20	0.1(KCl)	K_1 6.86, $K(Mg^{2+}+HL^{3-}\rightleftharpoons MgHL^-)$1.98
	Mn^{2+}	25	0.1KNO_3	K_1 8.6, β_2 14.9
	Ni^{2+}	20	0.1(KCl)	K_1 9.96, $K(Ni^{2+}+HL^{3-}\rightleftharpoons NiHL^-)$3.0
		25	1($NaClO_4$)	K_1 8.56, K_2 6.34
				$K(NiL^{2-}+H^+\rightleftharpoons NiHL^-)$5.3
	Pb^{2+}	25	1($NaClO_4$)	K_1 11.95, K_2 6.33, β_2 18.3
	Sr^{2+}	25	0.1(KCl)	K_1 4.55, $K(Sr^{2+}+HL^{3-}\rightleftharpoons SrHL^-)$1.88
	Th^{4+}	25	0.10KNO_3	$K[Th_2L_3(OH)_2^{5-}+2H^+\rightleftharpoons Th_2L_3^{4-}]$12.8±0.1
				$K[Th_2L_3(OH)_2^{5-}+4H^+\rightleftharpoons 2ThL+H_2L^{2-}]$11.9±0.1
	Ti^{4+}	18～22	0.1($NaClO_4$)	$K[TiO^{2+}+2H^++3L^{4-}\rightleftharpoons TiL_3^{8-}]$57.6
	UO_2^{2+}	20	0.1(KNO_3)	$K(UO_2^{2+}+HL^{3-}\rightleftharpoons UO_2HL^-)$6.3
				$K[(UO_2)_2L_2OH^{5-}+3H^+\rightleftharpoons 2UO_2HL^-]$8.9
		25	0.1(KNO_3)	K_1 15.90
	VO^{2+}	25	0.1KNO_3	K_1 17.2, $K(VO(OH)L^{3-}+H^+\rightleftharpoons VOL^{2-})$5.1
		25	0.1(KNO_3)	K_1 16.74±0.03, K_2 14.20±0.04
				$K(VO(OH)L^{2-}+H^+\rightleftharpoons VOL)$6.3±0.2
				$K\{2VO(OH)L\rightleftharpoons [VO(OH)L]_2\}$4.3±0.2
	Zn^{2+}	25	1($NaClO_4$)	K_1 9.00, K_2 7.91, β_2 16.9
		25	0.0077	K_1 11.08, $K(ZnLOH^{3-}+H^+\rightleftharpoons ZnL^{2-})$4.17
		25	0.0115	K_1 10.92, $K(ZnLOH^3+H^+\rightleftharpoons ZnL^{2-})$4.04
		25	0.1(KCl)	K_1 10.41, $K(Zn^{2+}+HL^{3-}\rightleftharpoons ZnHL^-)$3.30
		25	0.1KNO_3	K_1 11.07, $K(Zn(OH)L^{3-}+H^+\rightleftharpoons ZnL^{2-})$8.0
磺基水杨酸 $C_7H_6O_6S$	H^+	20	0.1($NaClO_4$)	K_1 11.72±0.04, K_2 2.51±0.01
		25	0.1($NaClO_4$)	K_1 12.00, K_2 2.49
	Al^{3+}	25	0.1($NaClO_4$)	K_1 13.20, K_2 9.63, K_3 6.06
				β_2 22.9, β_3 29.0
	Be^{3+}	25	0.1($NaClO_4$)	K_1 11.50, K_2 8.84
		25	0.16	$K(Be^{2+}+HL^{3-}\rightleftharpoons BeHL)$4.85
	Cd^{2+}	15	0.25	K_1 16.68, β_2 29.08
	Ce^{3+}	20	0.1($NaClO_4$)	K_1 6.83, K_2 5.57
				$K(Ce^{3+}+HL^{2-}\rightleftharpoons CeHL^+)$1.93
	Co^{2+}	25	0.1($NaClO_4$)	K_1 6.13, K_2 3.69, β_2 9.7
	Cr^{3+}	25	0.1($NaClO_4$)	K_1 9.56
	Cu^{2+}	25	0.1(KCl)	K_1 9.35, K_2 6.92, β_2 16.1

续表

指 示 剂	离 子	θ/℃	I/mol·L⁻¹(介质)	lgK
磺基水杨酸 $C_7H_6O_6S$	Cu^{2+}	20	0.10～0.15KCl	K_1 9.50, K_2 6.80, β_2 16.4
		25	0.05	$K(Cu^{2+}+HL^{2-} \rightleftharpoons CuHL^{2-})$2.7
				$K(Cu^{2+}+2HL^{2-} \rightleftharpoons Cu(HL)_2^{2-})$6.3
	Dy^{3+}	20	0.1($NaClO_4$)	K_1 8.29, K_2 6.60
				$K(Dy^{3+}+HL^{2-} \rightleftharpoons DyHL^{+})$2.42
	Er^{3+}	20	0.1($NaClO_4$)	K_1 8.15, K_2 6.30
				$K(Er^{3+}+HL^{2-} \rightleftharpoons ErHL^{+})$2.12
	Eu^{3+}	20	0.1($NaClO_4$)	K_1 7.87, K_2 6.03
				$K(Eu^{3+}+HL^{2-} \rightleftharpoons EuHL^{+})$2.26
	Fe^{2+}	20	0.1～0.15KCl	K_1 5.90, K_2 4.0, β_2 9.9
	Fe^{3+}	18	0.25	K_1 14.64, K_2 10.54, K_3 6.94
				β_2 25.2, β_3 32.1
		25	3($NaClO_4$)	K_1 14.42, K_2 10.76, K_3 7.06
	Ga^{3+}	20	0.05$NaClO_4$	K_1 1.32
	Gd^{3+}	20	0.1($NaClO_4$)	K_1 7.58, K_2 6.07±0.03
				$K(GdL+H^{+} \rightleftharpoons GdHL^{+})$6.20±0.02
	Ho^{3+}	20	0.1($NaClO_4$)	K_1 8.40, K_2 6.75
				$K(HO^{3+}+HL^{2-} \rightleftharpoons HOHL^{+})$2.23
	Lu^{3+}	20	0.1($NaClO_4$)	K_1 8.43, K_2 7.03
				$K(Lu^{3+}+HL^{2-} \rightleftharpoons LuHL^{+})$2.47
	Mn^{2+}	25	0.1(KCl)	K_1 5.25, K_2 3.4, β_2 8.2
	Nd^{3+}	20	0.1($NaClO_4$)	K_1 7.39, K_2 5.62
				$K(Cd^{3+}+HL^{2-} \rightleftharpoons NdHL^{+})$2.09
	Ni^{2+}	25	0.1($NaClO_4$)	K_1 6.42, K_2 3.82, β_2 10.2
	Pr^{3+}	20	0.1($NaClO_4$)	K_1 7.08, K_2 5.61
				$K(Pr^{3+}+HL^{2-} \rightleftharpoons PrHL^{+})$1.99
	Ra^{2+}	25	0.16	$K(Ra^{2+}+HL^{2-} \rightleftharpoons RaHL)$1.9
	Sc^{3+}	18～20	0.01(HNO_3)	K_1 3.96±0.08
	Sm^{3+}	20	0.1($NaClO_4$)	K_1 7.65, K_2 5.93
				$K(Sm^{3+}+HL^{2-} \rightleftharpoons SmHL^{+})$2.23
	Tb^{3+}	20	0.1($NaClO_4$)	K_1 8.42, K_2 6.19
				$K(Tb^{3+}+HL^{2-} \rightleftharpoons TbHL^{+})$2.47
	Ti(Ⅳ)	18～22	0.1	$K(TiO^{2+}+2H^{+}+3L^{3-} \rightleftharpoons TiL_3^{5-})$42.2
				$K(TiO^{2+}+2HL^{2-} \rightleftharpoons TiOL_2H_2^{2-})$5.4
				$K(TiO^{2+}+HL^{2-} \rightleftharpoons TiOLH)$3.1
	Tl^{3+}	25	0.1(KNO_3)	K_1 12.41
	Tm^{3+}	20	0.1($NaClO_4$)	K_1 8.34, K_2 6.61
				$K(Tm^{3+}+HL^{2-} \rightleftharpoons TmHL^{+})$2.27
	UO_2^{+}	18～22	1($NaNO_3$)	K_1 5.1±0.2
	UO_2^{2+}	20	0.1(KNO_3)	K_1 11.25, β_2 18.75
		25	0.1($NaClO_4$)	K_1 11.14, K_2 8.06, β_2 19.2
		25	≈0.015	$K(UO_2^{2+}+HL^{2-} \rightleftharpoons UO_2HL)$3.89
	VO^{2+}	25	0.1(KNO_3)	K_1 11.71±0.07
				$K(VO(OH)L^{2-}+H^{+} \rightleftharpoons VOL^{-})$7.22±0.05
				$K(2VO(OH)L^{2-} \rightleftharpoons [VO(OH)L]_2^{4-})$5.33±0.05
	Yb^{3+}	20	0.1($NaClO_4$)	K_1 8.35, K_2 6.81
				$K(Yb^{3+}+HL^{2-} \rightleftharpoons YbHL^{+})$2.30
	Zn^{2+}	20	0.10～0.15KCl	K_1 6.05, K_2 4.6
水杨醛肟 $C_7H_7NO_2$	H^{+}	25	0.1(KCl)	K_1 11.07, K_2 8.85
		25	→0	K_1 12.11, K_2 9.18, K_3 1.37
	Ba^{2+}	25	→0	$K(Ba^{2+}+HL^{-} \rightleftharpoons BaHL^{+})$0.53
				$K(Ba^{2+}+2HL^{-} \rightleftharpoons Ba(HL)_2)$3.72
	Ca^{2+}	25	→0	$K(Ca^{2+}+HL^{-} \rightleftharpoons CaHL^{+})$0.92
				$K(Ca^{2+}+2HL^{-} \rightleftharpoons Ca(HL)_2)$3.72
	Co^{2+}	25	→0	$K(Co^{2+}+2HL^{-} \rightleftharpoons Co(HL)_2)$8.13

续表

指 示 剂	离 子	θ/℃	I/mol·L⁻¹(介质)	lg$K$
水杨醛肟 $C_7H_7NO_2$	Cu^{2+}	30	0.1$NaClO_4$,75% 1,4-二氧六环	K_1 12.64,K_2 11.17
		20	0.1($NaClO_4$),75% 1,4-二氧六环	$K(Cu^{2+}+2HL^- \rightleftharpoons M(HL)_2)$21.5±0.2
	Fe^{2+}	20	0.1($NaClO_4$),75% 1,4-二氧六环	$K(Fe^{2+}+HL^- \rightleftharpoons FeHL^+)$9.38±0.05, $K(FeHL^++HL^- \rightleftharpoons Fe(HL)_2)$7.35±0.05
	Fe^{3+}	20	0.26	$K(Fe^{3+}+H_2L \rightleftharpoons FeH_2L^{3+})$3.89
	Hf^{4+}	25	0.1(KCl)	K_1 11.05
	Mg^{2+}	25	→0	$K(Mg^{2+}+HL^- \rightleftharpoons MgHL^+)$0.64 $K(Mg^{2+}+2HL^- \rightleftharpoons Mg(HL)_2)$4.10
	Mn^{2+}	20	0.1($NaClO_4$),75% 1,4-二氧六环	$K(Mn^{2+}+HL^- \rightleftharpoons MnHL^+)$5.82±0.2
	Ni^{2+}	20	0.1($NaClO_4$),75%, 1,4-二氧六环	$K(Ni^{2+}+HL^- \rightleftharpoons NiHL^+)$6.9±0.2
	Sr^{2+}	25	→0	$K(Sr^{2+}+2HL^- \rightleftharpoons Sr(HL)_2)$3.77
	Ti^{4+}	25	0.1(KCl)	K_1 16.30,K_2 14.85
	Zn^{2+}	20	0.1($NaClO_4$),75% 1,4-二氧六环	$K(Zn^{2+}+HL^- \rightleftharpoons ZnHL^+)$6.3±0.2
	Zr^{4+}	25	0.1(KCl)	K_1 12.43
邻羟基苯甲酰胺,水杨酰胺 $C_7H_7NO_2$	H^+	30	0.1$NaClO_4$,75%1,4-二氧六环	K_1 10.27
	Cu^{2+}	30	0.1$NaClO_4$,75%1,4-二氧六环	K_1 7.80
	Fe^{2+}	25	3($NaClO_4$)	K_1 10.02,K_2 6.24
	Mg^{2+}	30	0.1$NaClO_4$,75%1,4-二氧六环	K_1 2.79
	Ni^{2+}	30	0.1$NaClO_4$,75%1,4-二氧六环	K_1 5.65
	UO^{2+}	25	3($NaClO_4$)	K_1 6.40,K_2 4.97
	Zn^{2+}	30	0.1$NaClO_4$,75%1,4-二氧六环	K_1 6.17
红紫酸 $C_8H_5N_5O_6$	H^+	室温	≈0.1	K_1 10.9,K_2 9.2,K_3≈0
	Ca^{2+}	室温	≈0.1	$K(Ca^{2+}+H_2L^- \rightleftharpoons CaH_2L^+)$2.6 $K(CaHL+H^+ \rightleftharpoons CaH_2L^+)$8.2 $K(CaL^-+H^+ \rightleftharpoons CaHL)$9.5
		25	0.1$CaCl_2$	$K(Ca^{2+}+H_2L^- \rightleftharpoons CaH_2L^+)$2.68±0.01
	Cd^{2+}	室温	≈0.1	$K(Cd^{2+}+H_2L^- \rightleftharpoons CdH_2L^+)$4.2
	Ce^{3+}	12	0.1(KNO_3)	$K(Ce^{3+}+H_2L^- \rightleftharpoons CeH_2L^+)$3.65
	Co^{2+}	12	0.1(KNO_3)	$K(Co^{2+}+H_2L^- \rightleftharpoons CoH_2L^+)$2.46
	Cu^{2+}	室温	≈0.1	$K(Cu^{2+}+H_2L^- \rightleftharpoons CuH_2L^+)$5
	Dy^{3+}	12	0.1(KNO_3)	$K(Dy^{3+}+H_2L^- \rightleftharpoons DyH_2L^{2+})$3.78
	Er^{3+}	12	0.1(KNO_3)	$K(Er^{3+}+H_2L^- \rightleftharpoons ErH_2L^{2+})$3.48
	Eu^{3+}	12	0.1(KNO_3)	$K(Eu^{3+}+H_2L^- \rightleftharpoons EuH_2L^{2+})$4.17
	Gd^{3+}	12	0.1(KNO_3)	$K(Gd^{3+}+H_2L^- \rightleftharpoons GdH_2L^{2+})$4.08
	Ho^{3+}	12	0.1(KNO_3)	$K(Ho^{3+}+H_2L^- \rightleftharpoons HoH_2L^{2+})$3.71
	In^{3+}	12	0.1(KNO_3)	$K(In^{3+}+H_2L^- \rightleftharpoons InH_2L^{2+})$4.61
	La^{3+}	12	0.1(KNO_3)	$K(La^{3+}+H_2L^- \rightleftharpoons LaH_2L^{2+})$3.43
	Lu^{3+}	12	0.1(KNO_3)	$K(Lu^{3+}+H_2L^- \rightleftharpoons LuH_2L^{2+})$3.45
	Nd^{3+}	12	0.1(KNO_3)	$K(Nd^{3+}+H_2L^- \rightleftharpoons NdH_2L^{2+})$4.04
	Ni^{2+}	12	0.1(KNO_3)	$K(Ni^{2+}+H_2L^- \rightleftharpoons NiH_2L^+)$3.36
	Pr^{3+}	12	0.1(KNO_3)	$K(Pr^{3+}+H_2L^- \rightleftharpoons PrH_2L^{2+})$3.78
	Sc^{3+}	12	0.1(KNO_3)	$K(Sc^{3+}+H_2L^- \rightleftharpoons ScH_2L^{2+})$4.50
	Sm^{3+}	12	0.1(KNO_3)	$K(Sm^{3+}+H_2L^- \rightleftharpoons SmH_2L^{2+})$4.20
	Tb^{3+}	12	0.1(KNO_3)	$K(Tb^{3+}+H_2L^- \rightleftharpoons TbH_2L^{2+})$3.95
	Tm^{3+}	12	0.1(KNO_3)	$K(Tb^{3+}+H_2L^- \rightleftharpoons TmH_2L^{2+})$3.36

续表

指示剂	离子	θ/℃	I/mol·L^{-1}(介质)	lg$K$
红紫酸 $C_8H_5N_5O_6$	Y^{3+}	12	0.1(KNO_3)	$K(Y^{3+}+H_2L^- \rightleftharpoons YH_2L^{2+})3.36$
	Yb^{3+}	12	0.1(KNO_3)	$K(Yb^{3+}+H_2L^- \rightleftharpoons YbH_2L^{2+})3.41$
2-羟基-3-甲基苯甲酸 $C_8H_8O_3$	H^+	25	0	K_1 14.597±0.009, K_2 2.945±0.002
	Fe^{3+}	25	0	K_1 18.13±0.003
		25	0.1($NaClO_4$)	$K(Fe^{3+}+HL^- \rightleftharpoons FeL^+ + H^+)2.58\pm0.01$
				$K(FeL^+ + HL^- \rightleftharpoons FeL_2^- + H^+)0.5\pm0.2$
				$K(FeL_2^- + HL^- \rightleftharpoons FeL_3^{3-} + H^+)-3.7$
				$K(Fe^{3+}+HL^- \rightleftharpoons FeHL^{2+})4.6\pm0.04$
	H^+	25	0.1($NaClO_4$)	K_2 2.97±0.005
	Fe^{3+}	25	0.1($NaClO_4$)	$K(Fe^{3+}+HL^- \rightleftharpoons FeL^+ + H^+)2.99\pm0.01$
				$K(FeL^+ + HL^- \rightleftharpoons FeL_2^- + H^+)1.3\pm0.1$
				$K(Fe^{3+}+HL^- \rightleftharpoons FeHL^{2+})4.7$
红紫酸铵 $C_8H_8N_8O_6$				见 $C_8H_5N_5O_5$,红紫酸
试铁灵 7-碘-8-羟基喹啉-5-磺酸 $C_9H_6INO_4S$	H^+	25	0.1KCl	K_1 7.11, K_2 2.50
		25	0.3NaCl,50%1,4-二氧六环	K_1 8.13, K_2 1.75
	Al^{3+}	25	0.1KCl	K_1 7.6, K_2 7.1, K_3 5.6, β_2 14.7, β_3 20.3
				$K(Al(OH)L_2^{2-}+H^+ \rightleftharpoons AlL_2^-)5.0$
	Ba^{2+}	—	—	K_1 1.9
	Ca^{2+}	25	→0	K_1 3.07
	Cd^{2+}	—	—	K_1 7.0, β_2 11.4
	Co^{2+}	25	0.1KCl	K_1 7.3, K_2 6.3, K_3 5.0, β_2 13.6, β_3 18.6
	Cu^{2+}	—	—	K_1 11.8, K_2 20.1
		28	0.1KNO_3	K_1 8.33, K_2 8.25
	Fe^{2+}	25	0.3NaCl,50%1,4-二氧六环	β_2 13.8, β_3 18.85
	Fe^{3+}	25	0.1KCl	K_1 8.9, K_2 8.4, K_3 7.9, β_2 17.3, β_3 25.2
	Ge(Ⅳ)	25	0.5NaCl	$K(Ge(OH)_4+2HL \rightleftharpoons Ge(OH)_2L_2)6.78$
	Mg^{2+}	25	→0	K_1 3.80, β_2 6.20
	Mn^{2+}	25	0.1KCl	K_1 5.3, K_2 4.3, β_2 9.6
	Ni^{2+}	25	0.1KCl	K_1 8.2, K_2 7.0, K_3 5.6
	Pb^{2+}	—	—	K_1 8.2
	Sr^{2+}	—	—	K_1 2.4
	Zn^{2+}	25	0.1NaCl	K_1 7.1, K_2 6.1, β_2 13.2
8-巯基喹啉 C_9H_7NS	H^+	25	0.1($NaClO_4$),50% 1,4-二氧六环	K_1 9.22, K_2 1.79
	Co^{2+}	25	0.1($NaClO_4$),50% 1,4-二氧六环	K_1 7.9
	Cu^{2+}	25	0.1($NaClO_4$),50% 1,4-二氧六环	K_1 12.7
	Mn^{2+}	27	≥0.1,50%1,4-二氧六环	K_1 6.74
	Ni^{2+}	25	0.1($NaClO_4$),50% 1,4-二氧六环	K_1 11.0
	Pb^{2+}	27	≥0.1,50%,1,4-二氧六环	K_1 11.85
	Zn^{2+}	25	0.1($NaClO_4$),1,4-二氧六环	K_1 11.0
8-羟基喹啉-5-磺酸 $C_9H_7NO_4S$	H^+	25	0.1$NaClO_4$	K_1 8.43, K_2 3.88
	Ba^{2+}	25	→0	K_1 2.31
	Ca^{2+}	25	→0	K_1 3.52
	Cd^{2+}	25	→0	K_1 7.70, K_2 6.5
	Ce^{3+}	25	→0	K_1 6.05, K_2 5.0, K_3 3.9
	Co^{2+}	25	0.1(KNO_3)	K_1 8.11, K_2 6.95, K_3 5.36

续表

指示剂	离子	θ/℃	I/mol·L^{-1}(介质)	lg$K$
8-羟基喹啉-5-磺酸 $C_9H_7NO_4S$	Cr^{3+}	30	0.1KCl	K_1 10.99, K_2 10.05
				$K(CrOHL+H^+ \rightleftharpoons CrL^+)$5.14
	Cu^{2+}	25	0.1(KNO_3)	K_1 11.92, K_2 9.95
	Er^{3+}	25	→0	K_1 7.16, K_2 6.18, K_3 5.22
	Fe^{2+}	25	0.3NaCl	β_2 15.7, β_3 21.75
		20	≈0.01	K_1 8.4, K_2 6.7
	Fe^{3+}	25	0.1(KNO_3)	K_1 11.6, K_2 11.2
				$K(FeLOH+H^+ \rightleftharpoons FeL^+)$3.02
				$K(FeL(OH)_2^-+H^+ \rightleftharpoons FeOHL)$3.94
				$K(FeOHL_2^{2-}+H^+ \rightleftharpoons FeL_2^-)$5.02
				$K(Fe(OH)_2L_2^{4-}+2H^+ \rightleftharpoons 2FeL_2^-)$5.45
	Gd^{3+}	25	→0	K_1 6.64, K_2 5.73, K_3 4.9
	Ge(Ⅳ)	25	0.5NaCl	$K[Ge(OH)_4+2HL \rightleftharpoons Ge(OH)_2L_2]$6.55
	La^{3+}	25	→0	K_1 5.63, K_2 4.50, K_3 3.70
	Mg^{2+}	25	0.1(KNO_3)	K_1 4.06, K_2 3.57
	Mn^{2+}	25	0.1(KNO_3)	K_1 5.67, K_2 5.05
	Nd^{3+}	25	→0	K_1 6.3, K_2 5.3, K_3 4.4
	Ni^{2+}	25	0.1(KNO_3)	K_1 9.02, K_2 7.75, K_3 6.16
		25	0.1$NaClO_4$	K_1 9.11, β_2 17.34, β_3 23.23
	Pb^{2+}	25	→0	K_1 8.53, K_2 7.6
	Pr^{3+}	25	→0	K_1 6.17, K_2 5.20, K_3 4.3
	Sm^{3+}	25	→0	K_1 6.58, K_2 5.70, K_3 4.76
	Sr^{2+}	25	→0	K_1 2.75
	Th^{4+}	25	0.1(KNO_3)	K_1 9.56, K_2 8.73, K_3 7.62, K_4 6.12
				$K(ThOHL_3^{3-}+H^+ \rightleftharpoons ThL_3^{2-})$6.2
				$K(Th(OH)_2L_3^{6-}+2H^+ \rightleftharpoons 2ThL_3^{2-})$8.9
	UO_2^{2+}	25	0.1(KNO_3)	K_1 8.52, K_2 7.16
				$K(UO_2OHL_2^{3-}+H^+ \rightleftharpoons HO_2L_2^{2-})$6.68
				$K(UO_2(OH)_2L_2^{6-}+2H^+ \rightleftharpoons 2UO_2L_2^{2-})$11.7
	VO^{2+}	25	0.1(KNO_3)	K_1 11.79±0.03
				$K(VO(OH)L^-+H^+ \rightleftharpoons VOL)$6.45±0.03
				$K\{2VO(OH)L^- \rightleftharpoons [VO(OH)L]_2^{2-}\}$4.84±0.04
	Zn^{2+}	25	0.1(KNO_3)	K_1 7.54, K_2 6.78
		20	≈0.01	K_1 8.4, K_2 6.7
4-(2-噻唑偶氮)-3-羟基苯酚;TAR $C_9H_7N_3O_2S$	H^+	18~22	0.1($NaClO_4$)	K_1 9.44, K_2 6.23, K_3 0.96
		25	50%1,4-二氧六环	K_1 12.80±0.04, K_2 7.37±0.03, K_3 1.65±0.11
	Ba^{2+}	25	0.1$NaClO_4$50%甲醇	K^*[①]$(Ba^{2+}+HL^- \rightleftharpoons BaHL^+)$<3
	Bi^{3+}	18~22	0.1($NaClO_4$)	$K^*(Bi^{3+}+HL^- \rightleftharpoons BiHL^{2+})$13.11
	Ca^{2+}	25	0.1$NaClO_4$,50%甲醇	$K^*(Ca^{2+}+HL^- \rightleftharpoons CaHL^+)$3.5±0.3
	Cd^{2+}	18~22	0.1($NaClO_4$)	$K^*(Cd^{2+}+HL^- \rightleftharpoons CdHL^+)$6.96
		25	0.1$NaClO_4$,50%甲醇	$K^*(Cd^{2+}+2HL^- \rightleftharpoons Cd(HL)_2)$16.0±0.2
	Co^{2+}	25	50%1,4-二氧六环	$K^*(Co^{2+}+HL^- \rightleftharpoons CoHL^+)$12.05±0.10
				$K^*(CoHL^++HL^- \rightleftharpoons Co(HL)_2)$11.23±0.06
	Cr^{3+}	25	0.1$NaClO_4$,50%甲醇	$K^*(Cr^{3+}+HL^- \rightleftharpoons CrHL^{2+})$10
	Cu^{2+}	18~22	0.1($NaClO_4$)	K_1 13.55, $K(CuL+H^+ \rightleftharpoons CuHL^+)$4.24
				$K^*(Cu^{2+}+HL^- \rightleftharpoons CuHL^+)$11.56
	Fe^{2+}	25	0.1$NaClO_4$,50%甲醇	$K^*(Fe^{2+}+2HL^- \rightleftharpoons Fe(HL)_2)$21.6±0.3
	Fe^{3+}	—	—	$\beta_2$21.6
	Ga^{3+}	25	0.1$NaClO_4$,50%甲醇	$K^*(Ga^{3+}+HL^- \rightleftharpoons GaHL^{2+})$12.0±0.05
	In^{3+}	25	0.1$NaClO_4$,50%甲醇	$K^*(In^{3+}+HL^- \rightleftharpoons InHL^{2+})$10.8±0.2
	Mg^{2+}	25	0.1$NaClO_4$,50%甲醇	$K^*(Mg^{2+}+HL^- \rightleftharpoons MgHL^+)$<3
	Mn^{2+}	25	50%1,4-二氧六环	$K^*(Mn^{2+}+HL^- \rightleftharpoons MnHL^+)$9.43±0.02
				$K^*(MnHL^++HL^- \rightleftharpoons Mn(HL)_2)$8.6±0.2
				$K(MnL+H^+ \rightleftharpoons MnHL^+)$7.88±0.05
				$K(MnOHL^-+H^+ \rightleftharpoons MnL)$9.4±0.1

续表

指示剂	离子	θ/℃	I/mol·L⁻¹(介质)	lgK
4-(2-噻唑偶氮)-3-羟基苯酚;TAR $C_9H_7N_3O_2S$	Mn^{2+}	25	0.1$NaClO_4$,50%甲醇	$K^*(Mn^{2+}+2HL^-\rightleftharpoons Mn(HL)_2)$13.1±0.2
	Ni^{2+}	25	50%1,4-二氧六环	$K^*(Ni^{2+}+HL^-\rightleftharpoons NiHL^+)$12.94±0.08
				$K^*(NiHL^++HL^-\rightleftharpoons Ni(HL)_2)$11.82±0.04
				$K(NiL+H^+\rightleftharpoons NiHL^+)$6.84±0.07
				$K(NiOHL^-+H^+\rightleftharpoons NiL)$8.55±0.10
	Pb^{2+}	18～22	0.1($NaClO_4$)	$K^*(Pb^{2+}+HL^-\rightleftharpoons PbHL^+)$8.34
		25	0.1$NaClO_4$,50%甲醇	$K^*(Pb^{2+}+HL^-\rightleftharpoons PbHL^+)$9.7±0.2
	Sc^{3+}	25	0.1$NaClO_4$,50%甲醇	$K^*(Sc^{3+}+HL^-\rightleftharpoons ScHL^{2+})$10.4±0.1
				$K^*(ScHL^{2+}+HL^-\rightleftharpoons Sc(HL)_2^+)$9.9±0.1
	Sr^{2+}	25	0.1$NaClO_4$,50%甲醇	$K^*(Sr^{2+}+HL^-\rightleftharpoons SrHL^+)\leqslant 3$
	Ti(Ⅳ)	25	0.1$NaClO_4$,50%甲醇	$K^*(TiO^{2+}+HL^{2-}\rightleftharpoons TiOHL)$13±1
	Tl^+	25	0.1$NaClO_4$,50%甲醇	$K^*(Tl^++HL^-\rightleftharpoons TlHL)<3$
	Tl^{3+}	25	0.1$NaClO_4$,50%甲醇	$K^*(Tl^{3+}+HL^-\rightleftharpoons TlHL^{2+})$12.0±0.05
	UO_2^{2+}	18～22	0.1($NaClO_4$)	K_1 11.35
				$K(UO_2L+H^+\rightleftharpoons UO_2HL^+)$4.5
				$K^*(UO_2^{2+}+HL^-\rightleftharpoons UO_2HL^+)$9.8
	VO^{2+}	25	0.1$NaClO_4$,50%甲醇	$K^*[VO^{2+}+HL^-\rightleftharpoons VO(HL)^+]$11.2±0.1
				$K^*[VO(HL)^++HL^-\rightleftharpoons VO(HL)_2]$9.8±0.2
	Zn^{2+}	18～22	0.1$NaClO_4$	$K^*(Zn^{2+}+HL^-\rightleftharpoons ZnHL^+)$7.19
		25	0.1$NaClO_4$,50%甲醇	$K^*[Zn^{2+}+2HL^-\rightleftharpoons Zn(HL)_2]$17.2±0.2
		18～22	50%1,4-二氧六环	$K^*(Zn^{2+}+HL^-\rightleftharpoons ZnHL^+)$11.08±0.04
				$K^*[ZnHL^++HL^-\rightleftharpoons Zn(HL)_2]$10.11±0.02
				$K(ZnL+H^+\rightleftharpoons ZnHL^+)$7.12±0.10
				$K(ZnOHL^-+H^+\rightleftharpoons ZnL)$8.74±0.11
				$K[Zn(OH)_2L^{2-}+H^+\rightleftharpoons ZnOHL^-]$8.98±0.03
	Zr(Ⅳ)	25	0.1$NaClO_4$,50%甲醇	$K^*(ZrO^{2+}+HL^{2-}\rightleftharpoons ZrO(HL))$13±1
水杨醛乙酰腙 $C_9H_{10}N_2O_2$	H^+	20	0.0045,50%乙醇	K_1 10.20,$K_2<3$
	Be^{2+}	20	0.0045,50%乙醇	$K_1<7$
	Cd^{2+}	20	0.0045,50%乙醇	K_1 5.7,$K_2\approx$4.9
	Mg^{2+}	20	0.0045,50%乙醇	K_1 4.2,$K_2\approx$3.3
	Zn^{2+}	20	0.0045,50%乙醇	K_1 7.3,$K_2\approx$5.9
1-亚硝基-2-萘酚 $C_{10}H_7NO_2$	H^+	30	50%1,4-二氧六环	K_1 9.47
			75%1,4-二氧六环	K_1 11.60
	Ag^+	30	75%1,4-二氧六环	K_1 7.74
	Cd^{2+}	30	50%1,4-二氧六环	K_1 6.18,K_2 5.20
	Co^{2+}	30	75%1,4-二氧六环	K_1 10.67,K_2 12.14
	Cu^{2+}	30	75%1,4-二氧六环	K_1 12.52,K_2 10.85
	Mg^{2+}	30	75%1,4-二氧六环	K_1 6.05,K_2 4.72
		30	50%1,4-二氧六环	K_1 3.60,K_2 3.47
	Nd^{3+}	30	75%1,4-二氧六环	K_1 9.5,K_2 8.2,K_3 7.86
	Ni^{2+}	30	50%1,4-二氧六环	K_1 8.69,K_2 8.26,K_3 6.10
		30	75%1,4-二氧六环	K_1 10.75,K_2 10.54,K_3 6.80
	Pb^{2+}	30	75%1,4-二氧六环	K_1 9.73,K_2 7.58
	Pr^{3+}	30	75%1,4-二氧六环	K_1 9.04,K_2 8.02,K_3 6.79
	Th^{4+}	25	0.1$NaClO_4$	K_2 9.02,K_3 7.89,K_4 6.26
	Y^{3+}	30	75%1,4-二氧六环	K_1 9.02,K_2 8.72,K_3 7.30
	Zn^{2+}	30	75%1,4-二氧六环	K_1 9.32,K_2 7.70
		30	50%1,4-二氧六环	K_1 6.76,K_2 5.68
	Zr^{4+}	32	50%乙醇,(0.1$NaClO_4$)	K_1 3.6
2-亚硝基-1-萘酚 $C_{10}H_7NO_2$	H^+	30	50%1,4-二氧六环	K_1 8.90
		30	75%1,4-二氧六环	K_1 11.14
	Ag^+	30	50%1,4-二氧六环	K_1 7.55
		30	75%1,4-二氧六环	K_1 7.74
	Cd^{2+}	30	50%1,4-二氧六环	K_1 7.96,K_2 6.70
			75%1,4-二氧六环	K_1 8.64,K_2 7.31

续表

指示剂	离子	θ/℃	I/mol·L^{-1}(介质)	lg$K$
2-亚硝基-1-萘酚 $C_{10}H_7NO_2$	Cu^{2+}	30	75%1,4-二氧六环	K_1 11.70,K_2 10.01
	Mg^{2+}	30	75%1,4-二氧六环	K_1 5.62,K_2 4.35
	Mn^{2+}	30	75%1,4-二氧六环	K_1 6.78,K_2 5.42
	Nd^{3+}	30	75%1,4-二氧六环	K_1 8.51,K_2 7.6,K_3 7.05
	Ni^{2+}	30	50%1,4-二氧六环	K_1 9.62,K_2 8.88,K_3 5.12
		30	75%1,4-二氧六环	K_1 10.70,K_2 9.20,K_3 5.9
	Pb^{2+}	30	75%1,4-二氧六环	K_1 8.93,K_2 7.14
	Pr^{3+}	30	75%1,4-二氧六环	K_1 8.48,K_2 7.3,K_3 6.36
	Th^{4+}	25	0.1$NaClO_4$	K_3 7.50,K_4 6.22
		25	0.1(ClO_4^-)	K_1 8.30,β_2 15.54
	Y^{3+}	30	75%1,4-二氧六环	K_1 8.3,K_2 7.6,K_3 7.4
	Zn^{2+}	30	50%1,4-二氧六环	K_1 5.70,K_2 5.22
		30	75%1,4-二氧六环	K_1 8.40,K_2 7.02
	Zr^{4+}	25	50%乙醇	K_1 3.7
		28	50%1,4-二氧六环	β_4 11.7
亚硝基R盐 $C_{10}H_7NO_8S_2$	H^+	25	→0	K_1 7.51
		25	≈0.015	K_1 6.88
	Cd^{2+}	—	—	K_1 3.2,β_2 5.6
	Ce^{3+}	25	0.1(KCl)	K_1 4.42
	Cu^{2+}	25	0.1(KCl)	K_1 7.7,β_2 15.0
	Dy^{3+}	25	0.1(KCl)	K_1 4.73
	Er^{3+}	25	0.1(KCl)	K_1 4.65
	Gd^{3+}	25	0.1(KCl)	K_1 4.92
	Ho^{3+}	25	0.1(KCl)	K_1 4.70
	La^{3+}	25	0.1(KCl)	K_1 4.37,β_2 7.83,β_3 11.24
	Mn^{2+}	25	0.1(KCl)	K_1 2.7
	Nd^{3+}	25	0.1(KCl)	K_1 5.01
	Ni^{2+}	25	0.1(KCl)	K_1 6.9,β_2 12.5,β_3 17.3
	Pb^{2+}	25	0.1(KCl)	K_1 4.64,β_2 7.37
	Sm^{3+}	25	0.1(KCl)	K_1 5.15
	Y^{3+}	25	0.1(KCl)	K_1 4.48,β_2 7.83,β_3 11.29
	Yb^{3+}	25	0.1(KCl)	K_1 4.74
	Zn^{2+}	25	0.1(KCl)	K_1 4.5,β_2 7.1
变色酸 $C_{10}H_8O_8S_2$	H^+	20	0.1	K_1 15.6,K_2 5.36
	Al^{3+}	30	0.2($NaClO_4$)	K_1 17.16,K_2 13.25
		25	0.08	K_1 7.48
	Be^{2+}	20	0.1(KNO_3)	K_1 16.34,K_2 11.85
				K($Be^{2+}+HL^{3-}\rightleftharpoons BeHL^-$)2.9
	Cu^{2+}	25	0.1(KNO_3)	K_1 13.44±0.03
				K($CuA^{2+}+L^{4-}\rightleftharpoons CuAL^{2-}$)13.78±0.02
				A是2,2′-联吡啶
	Fe^{3+}	20	0.2六亚甲基四胺	K_1 23.10,K_2 13.76
	Ge(Ⅳ)	25	0.1KCl	K($H_3GeO_4+3H_2L^{2-}\rightleftharpoons HGeL_3{}^{3-}+2H^+$)2.30
	Nb(Ⅴ)	18~22	0.1NaCl	K($NbO_2{}^++3L^{4-}+4H^+\rightleftharpoons NbL_3^{7-}$)64.7
			3$NaClO_4$	K($NbO_2{}^++2H^++2L^{4-}\rightleftharpoons NbOL_2^{5-}$)42.5
	Th^{4+}	25	0.1($NaClO_4$)	K_1 16.46,K_2 12.68
	Ti(Ⅳ)	20	0.1	β_2 6.18,β_3 10.59
				K($Ti^{4+}+H_2L^{2-}\rightleftharpoons TiH_2L^{2+}$)3.99
		18~22	0.1($NaClO_4$)	K($TiO^{2+}+2L^{4-}\rightleftharpoons TiOL_2^{6-}$)40.5
				K($TiO^{2+}+3L^{4-}\rightleftharpoons TiOL_3^{10-}$)56.4
				K($TiO^{2+}+2H^++3L^{4-}\rightleftharpoons TiL_3^{8-}$)60.5
				K($TiOL_2^{6-}+2H^+\rightleftharpoons TiO(HL)_2^{4-}$)4.4
	UO_2^{2+}	18~22	0.1($NaClO_4$)	K_1 16.6,K_2 11.5
				K($UO_2^{2+}+HL^{3-}\rightleftharpoons UO_2HL^-$)4.0
				K($UO_2L^{2-}+HL^{3-}\rightleftharpoons UO_2HL_2^{5-}$)1.5

续表

指示剂	离子	θ/℃	I/mol·L^{-1}(介质)	lg$K$
变色酸 $C_{10}H_8O_8S_2$	VO^{2+}	30	0.1KCl	K_1 17.17
				$K(VOA^{2+}+L^{4-}\rightleftharpoons VOAL^{2-})$18.09
				A 为 1,10-二氮什菲
	Zr^{4+}	16～23	0.1(KCl)	$K(Zr(OH)_2^{2+}+HL^{3-}\rightleftharpoons Zr(OH)L^-)$18.68
2-(2-噻唑偶氮)-4-甲酚 TAC $C_{10}H_9N_3OS$	H^+	—	—	K_1 8.31, K_2<0.4
	Hg^{2+}	—	—	K_1 6.1, K_2 6.1
	Co^{2+}	—	—	β_2 14.5
	Cu^{2+}	—	—	K_1 10.5, β_2 16.3
	Mn^{2+}	—	—	β_2 7.6
	Ni^{2+}	—	—	K_1 8.3, β_2 16.2
	Zn^{2+}	—	—	K_1 6.1, β_2 11.5
3-羟基-2-萘甲酸 $C_{11}H_8O_3$	H^+	22	50%乙醇	K_1 12.87, K_2 3.65
	Al^{3+}	25	→0	K_1 13.38
		20	0.02	$K(Al^{3+}+HL^-\rightleftharpoons AlL^++H^+)$4.55±0.02
	Be^{2+}	22	50%乙醇	K_1 11.98, K_2 7.92
		25	→0	K_1 12.51
	Cu^{2+}	26	→0	K_1 10.28, β_2 19.8
		25	0.026(KCl)	$K(Cu^{2+}+HL^-\rightleftharpoons CuL+H^+)$2.86
	Zn^{2+}	—	—	K_1 8.1, β_2 16.0
2-(2-吡啶偶氮)苯酚 $C_{11}H_9N_3O$	H^+	25	0.1($NaClO_4$),50%甲醇	K_1 9.42
		18～22	0.1($NaClO_4$),50%甲醇	K_2 1.85
	Ag^+	25	0.1($NaClO_4$),50%甲醇	K_1 5.4
	Cd^{2+}	25	0.1($NaClO_4$),50%甲醇	K_1 7.8, K_2 6.6
	Co^{2+}	25	0.1($NaClO_4$),50%甲醇	K_1 8.9, K_2 9.3
	Cu^{2+}	18～22	0.1($NaClO_4$),50%甲醇	K_1 13.8
		25	0.1($NaClO_4$),50%甲醇	K_2 7.7
	Fe^{2+}	18～22	0.1($NaClO_4$),50%甲醇	β_2 26.3
	Mn^{2+}	25	0.1($NaClO_4$),50%甲醇	K_1 5.6, K_2 7.0
	Ni^{2+}	18～22	0.1($NaClO_4$),50%甲醇	β_2 22.8
	Pb^{2+}	25	0.1($NaClO_4$),50%甲醇	K_1 9.4, K_2 4.8
	Pd^{2+}	18～22	0.1($NaClO_4$),50%甲醇	K_1 17.1
	UO_2^{2+}	18～22	0.1($NaClO_4$),50%甲醇	K_1 10.7
	Zn^{2+}	25	0.1($NaClO_4$),50%甲醇	K_1 8.8, K_2 8.1
4-(2-吡啶偶氮)苯酚 $C_{11}H_9N_3O$	H^+	25	0.1($NaClO_4$)	K_1 8.29
		18～22	0.1($NaClO_4$)	K_2 2.47
	Co^{2+}	25	0.1($NaClO_4$)	K_1 3.5, K_2 3.8
	Cu^{2+}	25	0.1($NaClO_4$)	K_1 5.8, K_2 5.2
	Fe^{2+}	25	0.1($NaClO_4$)	K_1 5.6, K_2 4.8
	Ni^{2+}	25	0.1($NaClO_4$)	K_1≈5.0, K_2≈4.5
4-(2-吡啶偶氮)-3-苯酚 PAR $C_{11}H_9N_3O_2$	H^+	18～22	0.1	K_1 11.9, K_2 5.6, K_3 3.1
	Al^{3+}	18～22	0.1($NaClO_4$)	K_1 11.5
	Bi^{3+}	18～22	0.1($NaClO_4$)	$K^*(Bi^{3+}+HL^-\rightleftharpoons BiHL^{2+})$17.2
	Cd^{2+}	18～22	0.1($NaClO_4$)	$K^*(Cd^{2+}+HL^-\rightleftharpoons CdHL^+)$10.5
		—	—	$K(Cd^{2+}+HL^-\rightleftharpoons CdHL^+)$11.5, β_2 21.6
	Co^{2+}	25	0.1	K_1 10.0, K_2 7.1
		25	≈0.005,50%1,4-二氧六环	K_1 14.8, K_2 8.2, β_2 23.0
				$K(CoL+H^+\rightleftharpoons CoHL^+)$4.7
				$K(CoOHL^-+H^+\rightleftharpoons CoL)$6.0
	Cu^{2+}	25	0.1KNO_3	K_1 11.7, $K(CuL+H^+\rightleftharpoons CuHL^+)$5.3
		25	0.1,50%1,4-二氧六环	K_1 16.4, K_2 8.9
		18～22	0.1($NaClO_4$)	$K^*(Cu^{2+}+HL^-\rightleftharpoons CuHL^+)$16.5
		25	<0.01,50%1,4-二氧六环	$K^*(Cu^{2+}+HL^-\rightleftharpoons CuHL^+)$15.4±0.2
		—	—	$K(Cu^{2+}+HL^-\rightleftharpoons CuHL^+)$17.5, β_2 38.2
	Dy^{3+}	18～22	0.1($NaClO_4$)	K_1 10.6, $K^*(Dy^{3+}+HL^-\rightleftharpoons DyHL^{2+})$11.2

续表

指示剂	离子	θ/℃	I/mol·L^{-1}(介质)	lg$K$
4-(2-吡啶偶氮)-3-苯酚 PAR $C_{11}H_9N_3O_2$	Er^{3+}	18～22	0.1($NaClO_4$)	K_1 10.1, K^*($Er^{3+}+HL^-\rightleftharpoons ErHL^{2+}$)11.0
	Ga^{3+}	18～22	0.2($NaClO_4$)	β_2 30.3, K^*($Ga^{3+}+HL^-\rightleftharpoons GaHL^{2+}$)14.6
	In^{3+}	—	—	β_2 25.6
	La^{3+}	18～22	0.1($NaClO_4$)	K_1 9.2
	Mn^{2+}	25	≈0.005,50%1,4-二氧六环	K^*($Mn^{2+}+HL^-\rightleftharpoons MnHL^+$)9.7 K^*[$MnHL^++HL^-\rightleftharpoons Mn(HL)_2$]9.2 K($MnL+H^+\rightleftharpoons MnHL^+$)8.8 K($MnOHL^-+H^+\rightleftharpoons MnL$)10.3
	Nd^{3+}	18～22	0.1($NaClO_4$)	K_1 9.8 K^*($Nd^{3+}+HL^-\rightleftharpoons NdHL^{2+}$)11.1
	Ni^{2+}	25	≈0.005,50%1,4-二氧六环	K^*($Ni^{2+}+HL^-\rightleftharpoons NiHL^+$)13.2 K^*[$NiHL^++HL^-\rightleftharpoons Ni(HL)_2$]12.8 K($NiL+H^+\rightleftharpoons NiHL^+$)7.7 K($NiOHL^-+H^+\rightleftharpoons NiL$)9.2
	Pb^{2+}	—	—	K($Pb^{2+}+HL^-\rightleftharpoons PbHL^+$)12.9, β_2 26.6
		18～22	0.1($NaClO_4$)	K^*($Pb^{2+}+HL^-\rightleftharpoons PbHL^+$)11.9
		25	0.1	K_1 8.6
	Pr^{3+}	18～22	0.1($NaClO_4$)	K_1 9.3K^*($Pr^{3+}+HL^-\rightleftharpoons PrHL^{2-}$)10.5
	Sc^{3+}	—	—	K^*($Sc^{3+}+HL^-\rightleftharpoons ScHL^{2+}$)12.8
	Sm^{3+}	18～22	0.1($NaClO_4$)	K_1 10.1 K^*($Sm^{3+}+HL^-\rightleftharpoons SmHL^{2+}$)11.4
	UO_2^{2+}	18～22	0.1	K_1 11.9, K^*($UO_2^{2+}+HL^-\rightleftharpoons UO_2HL^+$)12.9
		25	0.1	K_1 12.5, K_2 8.4
			0.1,50%1,4-二氧六环	K_1 16.2, K_2 9.6
	VO_2^+	15	0.01	K_1 16.49±0.03
	Y^{3+}	18～22	0.1($NaClO_4$)	K_1 9.1, K^*($Y^{3+}+HL^-\rightleftharpoons YHL^{2+}$)10.2
	Yb^{3+}	18～22	0.1($NaClO_4$)	K_1 10.2, K^*($Yb^{3+}+HL^-\rightleftharpoons YbHL^{2+}$)11.1
	Zn^{2+}	25	0.1($NaClO_4$)	K_1 11.9±0.1, K_2 10.3±0.2
		25	≈0.005,50%1,4-二氧六环	K^*($Zn^{2+}+HL^-\rightleftharpoons ZnHL^+$)12.4 K[$ZnHL+HL^-\rightleftharpoons Zn(HL)_2$]11.1
		25	0.1,50%1,4-二氧六环	K_1 11.2, K_2 7.8
1-(2-噻唑偶氮)-2-萘酚 TAN $C_{13}H_9N_3OS$	H^+	20	0.05($NaClO_4$)	K_1 9.10, K_2 0.88
	Ag^+	18～22	0.05	K_1 8.67
	Cd^{2+}	18～22	0.05	K_1 9.18, β_2 17.88
	Co^{2+}	18～22	0.05	K_1 9.50, β_2 19.00
	Cu^{2+}	20	0.05($NaClO_4$)	K_1 10.92, β_2 22.52
	Eu^{3+}	18～22	0.05	K_1 9.56, β_2 18.76, β_3 27.60, β_4 36.08
	Ho^{3+}	18～22	0.05	K_1 12.76, β_2 24.36, β_3 34.80, β_4 44.08
	Yb^{3+}	18～22	0.05	K_1 9.81, β_2 19.32, β_3 28.53, β_4 37.44
	Zn^{2+}	20	0.05($NaClO_4$)	K_1 9.87, β_2 19.74
1-(2-噻唑偶氮)-2-萘酚-6-磺酸 TAN-6S $C_{13}H_9N_3O_4S_2$	H^+	25	0.1$NaClO_4$	K_1 8.38
	Co^{2+}	25	0.1$NaClO_4$	K_1 7.7, K_2 6.6, β_2 14.3
	Cu^{2+}	25	0.1$NaClO_4$	K_1 11.1
	Fe^{2+}	25	0.1$NaClO_4$	β_2 16.7
	Mn^{2+}	25	0.1$NaClO_4$	K_1 4.3, K_2 3.3, β_2 7.6
	Ni^{2+}	25	0.1$NaClO_4$	K_1 8.5, K_2 8.3
	Pd^{2+}	25	0.1$NaClO_4$	K_1 13, K_2 5.7
	UO_2^{2+}	25	0.1$NaClO_4$	K_1 8.2, K_2 5.5
	Zn^{2+}	25	0.1$NaClO_4$	K_1 6.3, K_2 5.7, β_2 12.0
N-苯甲酰-N-苯胲,BPHA $C_{13}H_{11}NO_2$	H^+			K_1 8.15
	Fe^{3+}			K_1 5.28
	Ga^{3+}			K_1 12.64, β_2 24.9, β_3 36.78
	Th^{4+}			β_2 15.6, β_4 26.4

续表

指示剂	离子	θ/℃	I/mol·L^{-1}(介质)	lg$K$
二硫腙 $C_{13}H_{12}N_4S$	H^+	25	0.1$KClO_4$	K_2 4.45
		25	0.1,50%1,4-二氧六环	K_1 5.8
	Co^{2+}	25	H_2O,CCl_4	$K[Co^{2+}+2HL^- \rightleftharpoons Co(HL)_2]$13
	Cu^{2+}	25	0.1NaCl,CCl_4	$K[Cu^{2+}+2HL^- \rightleftharpoons Cu(HL)_2]$22.3
	Hg^{2+}	25	0.6～2.7HCl	$K[Hg^{2+}+2HL^- \rightleftharpoons Hg(HL)_2]$40.34
	Ni^{2+}	25	0.1,50%1,4-二氧六环	K_1 5.83
	Zn^{2+}	25	0.1,50%1,4-二氧六环	K_1 6.18
2-(4-二甲基氨基苯偶氮)吡啶,PAMA $C_{13}H_{14}N_4$	H^+	25	0.15$NaNO_3$	K_1 4.5,K_2 2.0
	Ca^{2+}	25	0.15$NaNO_3$	K_1 0
	Cd^{2+}	16	0.1KNO_3	K_1 2.7
	Co^{2+}	16	0.1KNO_3	K_1 3.8
		25	0.15$NaNO_3$	K_1 3.33
	Cu^{2+}	16	0.1KNO_3	K_1 5.00
		25	0.15$NaNO_3$	K_1 5.21
	Hg^{2+}	25	0.15$NaNO_3$	K_1 5.06
	Mg^{2+}	25	0.15$NaNO_3$	K_1 0
	Mn^{2+}	25	0.15$NaNO_3$	K_1 0.7
	Ni^{2+}	25	0.15$NaNO_3$	K_1 4.24
	Zn^{2+}	25	0.15$NaNO_3$	K_1 2.36
		16	0.1KNO_3	K_1 2.62
二苯氨基脲 $C_{13}H_{14}N_4O$	H^+	25	0.1,50%1,4-二氧六环	K_1 9.26
	Cu^{2+}			K_1 9.8,β_2 19.5,β_3 29
	Ga^{3+}			K_1 7.2
	Hg^{2+}			β_2 10.2
	Ni^{2+}	25	0.1,50%1,4-二氧六环	K_1 6.02
	V(Ⅴ)			K_1 3.5(pH5.3)
	Zn^{2+}	25	0.1,50%1,4-二氧六环	K_1 5.76
茜素红S ARS $C_{14}H_8O_7S$	H^+	20	0.1(KNO_3)	K_1 11.1,K_2 6.07
		25	0.5	K_1 10.85±0.03,K_2 5.49±0.01
	Be^{2+}	20	0.1(KNO_3)	K_1 10.96
	Cr(Ⅵ)	25	—	K_1 4.7
	Cu^{2+}	25	—	K_1 4.1
	Hf^{4+}	25	—	β_2 10.4
	Mo(Ⅵ)	25	—	β_2 9.6
	Pb^{2+}	25	—	K_1 6.0
茜素红S ARS $C_{14}H_8O_7$	Th^{4+}	25	0.1(NH_4NO_3)	β_2 8.23
	UO_2^{2+}	25	0.15($NaClO_4$)	K_1 4.22
	V(Ⅴ)	25	—	β_2 8.6
	W(Ⅵ)	25	—	β_2 7.8
	Zr^{4+}	25	1.6	$K(Zr^{4+}+2OH^-+L^{2-} \rightleftharpoons Zr(OH)_2L)$49.0
3-羟基-4-(2-噻唑偶氮)-2-萘甲酸 TAHN $C_{14}H_9N_3O_3S$	H^+	25	0.1,20%1,4-二氧六环	K_1 10.4,K_2 3.68,K_3 0.5
	Cu^{2+}	25	0.1,5%1,4-二氧六环	K_1 12.29,$K(Cu^{2+}+HL^{2-} \rightleftharpoons CuHL)$3.82
	Ni^{2+}	25	0.1,5%1,4-二氧六环	K_1 9.70,K_2 8.0
				$K_1(Ni^{2+}+HL^{2-} \rightleftharpoons NiHL)$4.90
	Zn^{2+}	25	0.1,5%1,4-二氧六环	K_1 7.57
铬枣红B $C_{14}H_{12}N_2O_3$	H^+	30	75%1,4-二氧六环	K_1 13.17,K_2 7.19
	Cu^{2+}	30	75%1,4-二氧六环	K_1 17.00
	Ni^{2+}	30	75%1,4-二氧六环	K_1 14.00,K_2 8.45
	Pb^{2+}	30	75%1,4-二氧六环	K_1 12.14
	Zn^{2+}	30	75%1,4-二氧六环	K_1 12.39
1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚 PAN $C_{15}H_{11}N_3O$	H^+	29～33	0.1($NaClO_4$)	K_1 11.2,K_2 2.9
		25	20%1,4-二氧六环	K_1 12.2,K_2 2.3
	Co^{2+}	18～22	0.05	K_1 12.15,β_2 24.16
	Cu^{2+}	—	20%1,4-二氧六环	K_1 16
		29～33	0.1($NaClO_4$)	K_1 12.6,$K(CuLOH+H^+ \rightleftharpoons CuL^+)$6.9

续表

指 示 剂	离 子	θ/℃	I/mol·L^{-1}(介质)	lg$K$
1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚 PAN $C_{15}H_{11}N_3O$	Eu^{3+}	18～22	0.05	K_1 12.39, β_2 23.80, β_3 24.23, β_4 43.68
	Ho^{3+}	18～22	0.05	K_1 12.76, β_2 24.36, β_3 34.80, β_4 44.08
	Mn^{2+}	25	50%1,4-二氧六环	K_1 8.5, K_2 7.9
		29～33	0.1($NaClO_4$)	β_2 15.3
	Ni^{2+}	25	50%1,4-二氧六环	K_1 12.7, K_2 12.6
	$Pb(C_2H_5)_2^{2+}$	25	0.1(ClO_4^-),20%1,4-二氧六环	K_1 12.08
	$Sn(CH_3)_2^{2+}$	25	0.1(ClO_4^-),20%1,4-二氧六环	K_1 12.55
	$Sn(C_2H_5)_2^{2+}$	25	0.1(ClO_4^-),20%1,4-二氧六环	K_1 13.73
	$Sn(C_4H_9)_2^{2+}$	25	0.1(ClO_4^-),20%1,4-二氧六环	K_1 14.37
	$Sn(C_6H_5)_2^{2+}$	25	0.1(ClO_4^-),20%1,4-二氧六环	K_1 14.68
	Zn^{2+}	25	50%1,4-二氧六环	K_1 11.2, K_2 10.5
		20	0.05($NaClO_4$)	K_1 12.72, $\beta_2$24 54
1-(2-吡啶偶氮)-4-萘酚 p-PAN $C_{15}H_{11}N_3O$	H^+	30～36	50%1,4-二氧六环	K_1 10.74, K_2 2.54
		30～36	0.1	K_1 9.1, K_2 3.0
	Cu^{2+}	30～36	0.1,50%1,4-二氧六环	β_2 20
	Ni^{2+}	30～36	0.1,50%1,4-二氧六环	β_2 23
	Zn^{2+}	30～36	0.1,50%1,4-二氧六环	β_2 19
1-(2-羟基偶氮)-2-萘酚 $C_{16}H_{12}N_2O_2$	H^+	30	75%1,4-二氧六环	K_1 13.75, K_2 11.00
	Ba^{2+}	30	75%1,4-二氧六环	K_1 5.74
	Ca^{2+}	30	75%1,4-二氧六环	K_1 8.61
	Cd^{2+}	30	75%1,4-二氧六环	K_1 13.03
	Cu^{2+}	30	75%1,4-二氧六环	K_1 23.30
	Mg^{2+}	30	75%1,4-二氧六环	K_1 10.93
	Ni^{2+}	30	75%1,4-二氧六环	K_1 19.62
	Pb^{2+}	30	75%1,4-二氧六环	K_1 14.65
	Sr^{2+}	30	75%1,4-二氧六环	K_1 6.81
	Zn^{2+}	30	75%1,4-二氧六环	K_1 16.35
媒洛铬紫 R $C_{16}H_{12}N_2O_5S$	H^+	20	→0	K_1 13.04±0.3, K_2 7.03±0.01
	Al^{3+}	25	→0	K_1 18.4±0.1, K_2 13.2±0.1
	Ca^{2+}	25	→0	K_1 6.6±0.1, K_2≈3
	Cr^{3+}	25	→0	K($CrOHL^- + H^+ \rightleftharpoons CrL$)6.88
				K($Cr(OH)_2L^{2-} + H^+ \rightleftharpoons Cr(OH)L^-$)9.82
				K($Cr(OH)_3L^{3-} + H^+ \rightleftharpoons Cr(OH)_2L^{2-}$)12.12
	Cu^{2+}	25	→0	K_1 21.8±0.1
	Mg^{2+}	25	→0	K_1 8.6±0.1, K_2 5.0±0.1
	Ni^{2+}	25	→0	K_1 15.9±0.1, K_2 10.45±0.1
	Pb^{2+}	25	→0	K_1 12.5±0.1, K_2 5.3
	Zn^{2+}	25	→0	K_1 13.5±0.1, K_2 7.4±0.1
变色酸 2R $C_{16}H_{12}N_2O_8S_2$	H^+	20	0.1KCl	K_1 14.64, K_2 9.29
	Al^{3+}	20	0.1KCl	K_1 18.41
	Cu^{2+}	20	0.1KCl	K_1 17.23
	Fe^{3+}	20	0.1KCl	K_1 22.41
	Ni^{2+}	20	0.1KCl	K_1 11.99
钍试剂 $C_{16}H_{13}N_2O_{10}S_2As$	H^+	30	—	K_1 11.76, K_2 8.38, K_3 3.62
	Ba^{2+}	30	—	K_1 3.4
	Be^{2+}	30	—	K_1 15.68
	Ca^{2+}	30	—	K_1 5.5
	Cd^{2+}	30	—	K_1 8.97
	Co^{2+}	30	—	K_1 12.48
	Cu^{2+}	30	—	K_1 15.31

续表

指示剂	离子	θ/℃	I/mol·L⁻¹(介质)	lgK
钍试剂 $C_{16}H_{13}N_2O_{10}S_2As$	Mg^{2+}	30	—	K_1 5.90
	Mn^{2+}	30	—	K_1 8.96
	Ni^{2+}	30	—	K_1 13.86
	Pb^{2+}	30	—	K_1 9.02
	Sr^{2+}	30	—	K_1 4.3
	UO_2^{2+}	30	—	K_1 15
	Zn^{2+}	30	—	K_1 11.35
铅试剂,硫肼 $C_{18}H_{15}N_6O_8SAs$	H^+	20	0.08(KCl),4%乙醇	K_1 11.7,K_2 8.7,K_3 5.2
	Cd^{2+}	20	0.08(KCl),4%乙醇	K_1 9.8,$K(CdL^{2-}+H^+ \rightleftharpoons CdHL^-)$8.8
	Ni^{2+}	20	0.08(KCl),4%乙醇	K_1 8.1,$K(NiL^{2-}+H^+ \rightleftharpoons NiHL^-)$8.93
	Pb^{2+}	20	0.08(KCl),4%乙醇	K_1 16.5,$K(PbL^{2-}+H^+ \rightleftharpoons PbHL^-)$5.7
	Zn^{2+}	20	0.08(KCl),4%乙醇	K_1 10.8,$K(ZnL^{2-}+H^+ \rightleftharpoons ZnHL^-)$7.75
8-羟基-7-(1-萘基偶氮)喹啉-5-磺酸,萘基偶氮羟啉 $C_{19}H_{13}N_3O_4S$	H^+	18～22	0.1($NaClO_4$),50%甲醇	K_1 10.35,K_2 1.79
	Co^{2+}	25	0.1($NaClO_4$),50%甲醇	K_1 10.5
	Cu^{2+}	—	—	K_1 9.7
	Fe^{2+}	25	0.1($NaClO_4$),50%甲醇	K_2 9.4
	Ga^{3+}	—	—	K_1 2.0(pH2.5)
	Mn^{2+}	25	0.1($NaClO_4$),50%甲醇	K_1 8.6,K_2 7.0
	Ni^{2+}	25	0.1($NaClO_4$),50%甲醇	K_2 9.3
	Zn^{2+}	25	0.1($NaClO_4$),50%甲醇	K_1 10.6,K_2 7.2
萘基偶氮羟啉S;NAS $C_{19}H_{13}N_3O_7S_2$	H^+	25	0.1	K_1 7.4,K_2 3.1
	Cd^{2+}	25	0.1	K_1 6.3
	Cu^{2+}	25	0.1	K_1 10.4,K_2 9.0,β_2 19.4
	Zn^{2+}	—	—	K_1 7.2
8-羟基-7-(4-磺基-1-萘偶氮)喹啉-5-磺酸 $C_{19}H_{13}N_3O_7S_2$	H^+	25	3	K_1 7.0,K_2 3.0
	Cd^{2+}	25	0.1	K_1 5.85
	Cu^{2+}	25	0.1	K_1 10.0,K_2 8.8,β_2 18.8
	Zn^{2+}	—	—	K_1 6.9
8-羟基-7-(5,7-二磺基-2-萘基偶氮)喹啉-5-磺酸 $C_{19}H_{13}N_3O_{10}S_3$	H^+	25	0.1	K_1 7.2,K_2 2.85
	Cd^{2+}	25	0.1	K_1 6.0
	Cu^{2+}	25	0.1	K_1 9.65
	Zn^{2+}	25	0.1	K_1 7.0
邻苯二酚紫;PV $C_{19}H_{14}O_7S$	H^+	—	—	K_1 11.73,K_2 9.76,K_3 7.82
		室温	0.2	K_1 12.50,K_2 9.76,K_3 7.82,K_4 0.3
	Al^{3+}	室温	0.2	K_1 19.13,K_{Al_2L} 4.95,β_{Al_2L} 24.1
	Bi^{3+}	室温	0.2	K_1 27.07,K_{Bi_2L} 5.25,β_{Bi_2L} 32.2
	Cd^{2+}	室温	0.2	K_{Cd_2L} 4.0
		—	—	K_1 8.1
	Co^{2+}	室温	0.2	K_1 9.01
	Cu^{2+}	室温	0.2	K_1 16.47
	Ga^{3+}	室温	0.2	K_1 22.18,K_{Ga_2L} 4.65,β_{Ga_2L} 26.8
	In^{3+}	室温	0.2	K_1 18.10,K_{In_2L} 4.81,β_{In_2L} 22.9
	Mg^{2+}	室温	0.4	K_1 4.42,K_{Mg_2L} 4.6
	Mn^{2+}	室温	0.2	K_1 7.13
	Ni^{2+}	室温	0.2	K_1 9.35,K_{Ni_2L} 4.38
	Pb^{2+}	室温	0.2	K_1 13.25
	Th^{4+}	室温	0.2	K_1 23.36,K_{Th_2L} 4.42,β_{Th_2L} 27.8
	Zn^{2+}	室温	0.2	K_1 10.41,K_{Zn_2L} 6.21
	Zr^{4+}	室温	0.2	K_1 27.40,K_{Zr_2L} 4.18,β_{Zr_2L} 31.6
铬黑A $C_{20}H_{13}N_3O_7S$	H^+	18～20	0.008	K_2 6.2
		18～20	0.08	K_1 13.0
	Ca^{2+}	18～20	0.02	K_1 5.25
	Mg^{2+}	18～20	0.08	K_1 7.2
铬黑T;EBT $C_{20}H_{13}N_3O_7S$	H^+	18～20	0.3	K_1 11.31,K_2 6.80
		—	—	K_1 11.5,K_2 6.4,K_3 3.9

续表

指示剂	离子	θ/℃	I/mol·L⁻¹(介质)	lgK
铬黑T;EBT $C_{20}H_{13}N_3O_7S$	Ba^{2+}	—	—	K_1 3.0
	Ca^{2+}	18～20	0.02	K_1 5.4
	Cd^{2+}	20	0.3$NaClO_4$	K_1 12.74
	Co^{2+}	20	0.3	K_1 20.0
	Cu^{2+}	20	0.3($NaClO_4$)	K_1 21.38
	Mg^{2+}	18～20	0.08	K_1 7.0
	Mn^{2+}	—	—	K_1 9.7, β_2 17.6
	Pb^{2+}	20	0.3($NaClO_4$)	K_1 13.19
	Zn^{2+}	20	0.3($NaClO_4$)	K_1 12.31
		—	—	K_1 12.9, β_2 20.0
钙试剂,铬蓝黑R $C_{20}H_{14}N_2O_5S$	H^+	25	0.1	K_1 13.5, K_2 7.36, K_3 1.0
	Ca^{2+}	18～20	0.02	K_1 5.25
		25	0.1	K_1 5.58
	Cu^{2+}	—	—	K_1 21.2
	Mg^{2+}	25	0.1	K_1 7.64
	Zn^{2+}	25	0.1	K_1 12.5
		—	—	$K(Zn^{2+}+L^{3-}+NH_3 \rightleftharpoons Zn(NH_3)L^-)$ 16.4
铬蓝黑B $C_{20}H_{14}N_2O_5S$	H^+	18～20	0.08	K_1 12.5
		18～20	0.008	K_2 6.2
	Ca^{2+}	18～20	0.02	K_1 5.7
	Mg^{2+}	18～20	0.08	K_1 7.4
宫殿坚牢蓝GGNA $C_{20}H_{14}N_2O_8S$	H^+	—	—	K_1 12.9, K_2 8.9
	Ca^{2+}	—	—	K_1 7.52
	Mg^{2+}	—	—	K_1 7.56
1-(苯并噻唑-2-基)-3-苯基-5-(4-磺基苯基)甲腊,BTPFS $C_{20}H_{15}N_5O_3S_2$	H^+	30	0.1	K_1 8.25, K_2 1.63
	Ag^+	30	0.1	K_1 9.27±0.21
	Cd^{2+}	30	0.1	K_1 4.04±0.12
	Co^{2+}	30	0.1	K_2 23.22
	Co^{3+}	30	0.1	K_2 18.26
	Cu^{2+}	30	0.1	K_1 9.33±0.04, K_2 9.05±0.17
	Hg^{2+}	30	0.1	K_1 9.26±0.11
	Ni^{2+}	30	0.1	K_2 18.04±0.18
	Zn^{2+}	30	0.1	K_1 5.20±0.04
铝试剂 $C_{22}H_{14}O_9$	Be^{2+}	25	—	K_1 4.54
		25	0.16	K_1 5.38
	Cu^{2+}	25	0.01	β_2 8.81
		28	0.01	K_1 4.1
	Fe^{3+}	25	—	K_1 4.68
	Th^{4+}	25	—	K_1 5.04
	UO_2^{2+}	25	0.01	K_1 4.77
偶氮氯膦Ⅲ $C_{22}H_{16}Cl_2N_4O_{14}P_2S_2$	H^+	25	0.2(KNO_3)	K_1 14.6, K_2 11.1, K_3 9.4, K_4 7.0, K_5 4.2
				K_6 1.5, K_7 0.6, K_8 0.3, K_9 −0.5, K_{10} −2.1
	Ba^{2+}	25	0.2(KNO_3)	$K(Ba^{2+}+6H^++2L^{8-} \rightleftharpoons BaH_6L_2^{8-})$ 82.5±0.2
	Ca^{2+}	25	0.2(KNO_3)	$K(Ca^{2+}+8H^++2L^{8-} \rightleftharpoons CaH_8L_2^{6-})$ 94.0±0.5
	Mg^{2+}	25	0.2(KNO_3)	$K(Mg^{2+}+4H^++L^{8-} \rightleftharpoons MgH_4L^{2-})$ 47.4±0.5
	Sr^{2+}	25	0.2(KNO_3)	$K(Sr^{2+}+8H^++2L^{8-} \rightleftharpoons SrH_8L_2^{6-})$ 95.6±0.9
	UO_2^{2+}	25	0.2(KNO_3)	$K(UO_2^{2+}+12H^++2L^{8-} \rightleftharpoons UO_2H_{12}L_2^{2-})$ 47.7±0.9
偶氮胂M	La^{3+}	常温		13.21
	Ce^{3+}	常温		13.62
	Pr^{3+}	常温		13.76
	Nb^{3+}	常温		13.86
	Sm^{3+}	常温		14.42
	Eu^{3+}	常温		14.50
	Gd^{3+}	常温		14.43
	Tb^{3+}	常温		15.15

续表

指示剂	离子	θ/℃	I/mol·L^{-1}(介质)	lg$K$
偶氮胂 M	Dy^{3+}	常温		15.31
	Ho^{3+}	常温		15.63
	Er^{3+}	常温		15.67
	Tm^{3+}	常温		16.14
	Yb^{3+}	常温		16.40
	Lu^{3+}	常温		16.72
偶氮胂Ⅲ $C_{22}H_{18}N_4O_{14}S_2As_2$	H^+	≈20	0.2$NaNO_3$	K_1 12.33, K_2 7.48, K_3 5.35, K_4 2.41, K_5 2.41
	Dy^{3+}	≈20	0.2$NaNO_3$	$K(2Dy^{3+}+2L^{8-}\rightleftharpoons Dy_2L_2^{10-})$83.0±0.4
	Gd^{3+}	≈20	0.2$NaNO_3$	$K(2Gd^{3+}+2L^{8-}\rightleftharpoons Gd_2L_2^{10-})$80.5±0.2
	La^{3+}	≈20	0.2$NaNO_3$	$K(2La^{3+}+2L^{8-}\rightleftharpoons La_2L_2^{10-})$81.2±0.4
		≈20	0.2($NaNO_3$)	$K(2La^{3+}+8H^++2L^{8-}\rightleftharpoons La_2H_8L_2^{2-})$83.5
				$K(2La^{3+}+4H^++L^{8-}\rightleftharpoons La_2H_4L^{2+})$42.5
	Sm^{3+}	≈20	0.2$NaNO_3$	$K(2Sm^{3+}+2L^{8-}\rightleftharpoons Sm_2L_2^{10-})$82.1±0.3
	Yb^{3+}	≈20	0.2$NaNO_3$	$K(2Yb^{3+}+2L^{8-}\rightleftharpoons Yb_2L_2^{10-})$81.9±0.2
	Zr^{4+}	≈20	3~6$HClO_4$	$K(2Zr^{4+}+18H^++2L^{8-}\rightleftharpoons Zr_2H_{18}L_2^{10+})$87.2
铬天青 S $C_{23}H_{16}Cl_2O_9S$	H^+	20	0.1	K_1 12.21, K_2 4.92, K_3 2.28
	Al^{3+}	30	0.2KCl	K_1 4.32
	Be^{2+}	30	0.1($NaClO_4$)	K_1 4.67
		25	0.1($NaClO_4$)	$K(Be^{2+}+HL^{3-}\rightleftharpoons BeHL^-)$4.66±0.08
				$K(2Be^{2+}+L^{4-}\rightleftharpoons Be_2L)$15.8±0.1
	Cd^{2+}	—	—	β_2 10.8
	Cu^{2+}	30	0.1(ClO_4^-)	K_1 4.23
		25	0.1	$K(Cu^{2+}+HL^{3-}\rightleftharpoons CuHL^-)$4.02±0.05
				$K(2Cu^{2+}+L^{4-}\rightleftharpoons Cu_2L)$13.7±0.1
	Fe^{3+}	20	0.1KCl	K_1 15.6
				$K(2Fe^{3+}+2L^{4-}\rightleftharpoons Fe_2L_2^{2-})$36.2
				$K(2Fe^{3+}+L^{4-}\rightleftharpoons Fe_2L^{2+})$20.2
	Hf^{4+}	—	—	K_1 17.8
	In^{3+}	—	—	K_1 13.2
	Mg^{2+}	—	—	β_2 11.1
	Pd^{2+}	—	—	K_1 13.5
	Sc^{3+}	—	—	K_1 12.6
	Th^{4+}	—	—	K_1 12.3
	Ti^{4+}	—	—	K_1 12.3
	UO_2^{2+}	—	—	K_1 11.7
	Y^{3+}	—	—	K_1 10.2
	Zr^{4+}	—	—	K_1 16.3
铬青 R $C_{23}H_{18}O_9S$	H^+	18~22	0.1($NaClO_4$)	K_1 11.85±0.01, K_2 5.47±0.05, K_3 2.3±0.01
	Be^{2+}	18~22	0.1($NaClO_4$)	$K(2Be^{2+}+2L^{4-}\rightleftharpoons Be_2L_2^{4-})$28.3
	Fe^{3+}	17~23	0.1KCl	K_1 17.9
				$K(2Fe^{3+}+L^{4-}\rightleftharpoons Fe_2L^{2+})$22.5
				$K(2Fe^{3+}+2L^{4-}\rightleftharpoons Fe_2L_2^{2-})$37.9
	Ga^{3+}	—	—	K_1 4.5
	In^{3+}	—	—	K_1 5.2
钙色素 $C_{30}H_{18}O_{21}N_6S_6$	H^+	≈20	0.2($NaNO_3$)	K_1 11.50, K_2 7.10
	Ca^{2+}	≈20	0.2($NaNO_3$)	$K(Ca^{2+}+2H^++L^{9-}\rightleftharpoons CaH_2L^{5-})$26.45
二甲酚橙 $C_{31}H_{32}N_2O_{13}S$	H^+	≈20	0.2KNO_3	K_1 12.28±0.06, K_2 10.46±0.05, K_3 6.37±0.05
				K_4 3.23±0.05, K_5 2.58±0.05, K_6 −1.09±0.07
				K_7 −1.74±0.05
	Cd^{2+}	25	0.3KNO_4	$K(Cd^{2+}+HL^{5-}\rightleftharpoons CdL^{4-}+H^+)$3.78
	Dy^{3+}	≈20	0.2($NaNO_3$)	$K(2Dy^{3+}+2L^{6-}\rightleftharpoons Dy_2L_2^{6-})$47.6
	Ga^{3+}	20	0.2(NaCl)	$K(Ga^{3+}+H_2L^{4-}\rightleftharpoons GaH_2L^-)$13.36±0.08
	Gd^{3+}	≈20	0.2($NaNO_3$)	$K(2Gd^{3+}+2L^{6-}\rightleftharpoons Gd_2L_2^{6-})$43.1
	La^{3+}	20	0.2$NaClO_4$	$K(La^{3+}+HL^{5-}\rightleftharpoons LaHL^{2-})$11.67±0.09
	Lu^{3+}	20	0.2$NaClO_4$	$K(Lu^{3+}+HL^{5-}\rightleftharpoons LuHL^{2-})$14.09±0.07

续表

指示剂	离子	θ/℃	I/mol·L⁻¹(介质)	lgK
二甲酚橙 $C_{31}H_{32}N_2O_{13}S$	Lu^{3+}	20	0.2(NaCl)	$K(Lu^{3+}+H_2L^{4-}\rightleftharpoons LuH_2L^-)$9.94±0.07
	Nd^{3+}	25	0.1	$K(Nd^{3+}+H_2L^{4-}\rightleftharpoons NdH_2L^-)$6.8
	Sc^{3+}	20	0.2$NaClO_4$	$K(Sc^{3+}+HL^{5-}\rightleftharpoons ScHL^{2-})$18.82±0.06
				$K(Sc^{3+}+H_2L^{4-}\rightleftharpoons ScH_2L^-)$12.00
	Sm^{3+}	≈20	0.2($NaNO_3$)	$K(2Sm^{3+}+2L^{6-}\rightleftharpoons Sm_2L_2^{6-})$47.0
	Ti(Ⅳ)	25	≈0.05$HClO_4$	$K(TiO^{2+}+H_6L+H_2O_2\rightleftharpoons TiH_6LH_2O_2^{2+})$37.68
			0.5($NaClO_4$)	$K(TiO^{2+}+H_6L\rightleftharpoons TiOH_5L^++H^+)$3.46
	Y^{3+}	20	0.2$NaClO_4$	$K(Y^{3+}+HL^{5-}\rightleftharpoons YHL^{2-})$12.81±0.08
	Yb^{3+}	≈20	0.2($NaNO_3$)	$K(2Yb^{3+}+2L^{6-}\rightleftharpoons Yb_2L_2^{6-})$45.7
	Zn^{2+}	20	0.2(NaCl)	$K(Zn^{2+}+H_2L^{4-}\rightleftharpoons ZnH_2L^{2-})$6.02±0.10
金属酞 $C_{32}H_{32}N_2O_{12}$	H^+	20	0.1(KCl)	K_1 12.01,K_2 11.35,K_3 7.83,K_4 6.97,K_5 2.9,K_6 2.2
	Ba^{2+}	20	0.1(KCl)	K_1 6.2,$K(Ba^{2+}+HL^{5-}\rightleftharpoons BaHL^{3-})$4.8
				$K(Ba^{2+}+H_2L^{4-}\rightleftharpoons BaH_2L^{-2})$2.3
				$K(Ba^{2+}+H_3L^{3-}\rightleftharpoons BaH_3L^-)$1.3
				$K(Ba^{2+}+BaL^{4-}\rightleftharpoons Ba_2L^{2-})$5.2
				$K(Ba^{2+}+BaHL^{3-}\rightleftharpoons Ba_2HL^-)$≈1
	Ca^{2+}	20	0.1(KCl)	K_1 7.8,$K(Ca^{2+}+HL^{5-}\rightleftharpoons CaHL^{3-})$6.9
				$K(Ca^{2+}+H_2L^{4-}\rightleftharpoons CaH_2L^{2-})$3.2
				$K(Ca^{2+}+CaL^{4-}\rightleftharpoons Ca_2L^{2-})$5.0
				$K(Ca^{2+}+H_3L^{3-}\rightleftharpoons CaH_3L^-)$2.3
				$K(Ca^{2+}+CaHL^{3-}\rightleftharpoons CaHL^-)$≈1
	Mg^{2+}	20	0.1(KCl)	K_1 8.9,$K(Mg^{2+}+HL^{5-}\rightleftharpoons MgHL^{3-})$7.5
				$K(Mg^{2+}+H_2L^{4-}\rightleftharpoons MgH_2L^{2-})$3.6
				$K(Mg^{2+}+H_3L^{3-}\rightleftharpoons MgH_3L^-)$2.2
				$K(Mg^{2+}+MgL^{4-}\rightleftharpoons Mg_2L^{2-})$3.0
				$K(Mg^{2+}+MgHL^{3-}\rightleftharpoons Mg_2HL^-)$≈1
	Zn^{2+}	20	0.1(KCl)	K_1 15.1,$K(Zn^{2+}+HL^{5-}\rightleftharpoons ZnHL^{3-})$13.8
				$K(Zn^{2+}+H_2L^{4-}\rightleftharpoons Zn_2HL^{2-})$10.2
				$K(Zn^{2+}+H_3L^{3-}\rightleftharpoons ZnH_3L^-)$6.0
				$K(Zn^{2+}+ZnL^{4-}\rightleftharpoons Zn_2L^{2-})$9.8
				$K(Zn^{2+}+ZnHL^{3-}\rightleftharpoons Zn_2HL^-)$5.0
甲基百里酚蓝 $C_{37}H_{44}N_2O_{13}S$	H^+	—	0.2($NaNO_3$)	K_1 13.4,K_2 11.15,K_3 7.4,K_4 3.8,K_5 3.3,K_6 3.0
	Fe^{3+}	—	0.1($NaClO_4$)	$K(Fe^{3+}+H_2L^{4-}\rightleftharpoons FeH_2L^-)$20.56±0.07
				$K(Fe^{3+}+2H^++L^{6-}\rightleftharpoons FeH_2L^-)$43.29±0.09
				$K[FeH_2L^-+H_4L^{2-}\rightleftharpoons Fe(H_3L)_2^{3-}]$6.66±0.05
	La^{3+}	—	0.2$NaNO_3$	$K(2La^{3+}+2L^{6-}\rightleftharpoons La_2L_2^{6-})$35.8
				$K[2La^{3+}+2L^{6-}+2OH^-\rightleftharpoons La_2(OH)_2L_2^{8-}]$23.2
	Y^{3+}	—	0.2($NaNO_3$)	$K(2Y^{3+}+2L^{6-}+2H^+\rightleftharpoons Y_2H_2L_2^{4-})$50.4±0.6
				$K(Y_2HL_2^{5-}+H^+\rightleftharpoons Y_2H_2L_2^{4-})$8.0
				$K(Y_2L_2^{6-}+H^+\rightleftharpoons Y_2HL_2^{5-})$9.5
	Zr^{4+}	室温	1.0$HClO_4$	K_1 5.0
百里酚酞络合剂 $C_{38}H_{44}N_2O_{12}$	H^+	18～22	0.2$NaNO_3$	K_1 12.25,K_2 7.35
	Ca^{2+}	18～22	0.2$NaNO_3$	$K(2Ca^{2+}+2L^{6-}\rightleftharpoons Ca_2L_2^{8-})$42.74

① K^*:形成常数 K_{MHL^-} 是假定有机试剂中1-位置羟基未解离的配位体 HL^{-1} 与金属离子结合的微观形成常数。

第五节　元素及离子的络合滴定测定法

一、EDTA 络合滴定法

1. 无机阳离子的测定(表 12-15)

表 12-15 阳离子的络合滴定测定法

被测定离子	指 示 剂	主要滴定条件和滴定情况
Ag^+	红紫酸铵	加 EDTA，硼酸缓冲液，调至 pH8.5，用 $AgNO_3$ 滴定，玫瑰红→紫或蓝。误差±0.5%
	铝试剂(用亚甲蓝作屏蔽)	乙酸-乙酸钠缓冲液，pH4.4，煮沸，直接滴定红→蓝紫
Al^{3+}	铬天青 S	乙酸调至 pH14，80℃直接滴定，紫→黄橙
	铬天青 B	pH=1～4，煮沸，直接滴定，紫→黄
	苏木精	乙酸-乙酸钠缓冲液，pH5，(80～100)℃，红紫→黄
	Cu-PAN	乙酸调至 pH3，加热，直接滴定，红→黄
	茜素	pH=5～6，(50～60)℃过量，EDTA，用铜盐回滴，棕黄→蓝
	铬菁 R	乙酸铵，pH=6～6.3，(70～80)℃，过量 EDTA，锌盐回滴，黄→红紫
	PAR	pH=6.5～7，过量 EDTA，用铅盐回滴，黄→红
	二甲酚橙	pH=5～6，锌盐回滴 EDTA，黄→玫瑰红
		pH=5～6，煮沸，锌或铅盐回滴过量 EDTA，加 NH_4F 释放 Al-EDTA 中的 EDTA，再以锌或铅盐滴定，黄→红
	PAN	微酸性，过量 EDTA，调至 pH=5.5～6.0，用锌盐回滴过量 EDTA，NaF 释放 Al-EDTA 络合物中的 EDTA，煮沸 3min，再以锌盐滴定，黄→红。本方法可测定 1%以上的 Al_2O_3
	亚硝基 R 盐	pH4.5，用铜盐回滴 EDTA，KF 释放 Al-EDTA 中的 EDTA，再以铜盐滴定，翠绿→草绿
Au^{3+}	铬黑 T	pH10 氨性缓冲溶液，抗坏血酸，$K_2[Ni(CN)_4]$，过量 EDTA，放置 15min，锰盐滴定过量 EDTA，蓝→红
Ba^{2+}和 Sr^{2+}	酸性茜素黑 SN	pH11.5，氨，直接滴定，红→蓝。pH12.5，二乙胺或 KOH，直接滴定，红→蓝
	金属酞	pH=10.5～11，水溶液或 50%乙醇溶液，直接滴定，红→玫瑰或无色
	甲基百里酚蓝	pH=10～11，氨缓冲液或氨，直接滴定，蓝→灰。pH12，NaOH 或 KOH，直接滴定，蓝→灰
	Zn-PAR 或 Cu-PAR	pH11.5，氨，直接滴定，橙→黄
	搔洛铬紫 R	pH=12.5～13，直接滴定，红橙→红紫
	百里酚酞络合剂	pH=10～11，NaOH 或 NH_3，直接滴定，蓝→灰或无色
	铬黑 T	pH10，氨缓冲液，过量 EDTA，用 Mg^{2+}或 Zn^{2+}回滴，蓝→红
	铬天青 S	pH=10.5～11，NH_3-NH_4NO_3 缓冲液，$[Mg\ EDTA]^{2-}$，EDTA 滴定，红→绿黄
	铬黑 T	抗坏血酸，KCN 掩蔽 Fe^{3+}，TEA 掩蔽 Al^{3+}，pH10，(60～70)℃，直接滴定，灰→亮绿
Be^{2+}		沉淀为$[Co(NH_3)_6][Be_2(Co_3)_2(OH)_3 \cdot 2H_2O] \cdot 3H_2O$，过滤、溶于 NaOH 溶液，煮沸，HCl 酸化，用 EDTA 滴定 Co^{2+}，再求 Be^{2+}的含量
Bi^{3+}	溴邻苯三酚红	pH=2～3，硝酸，直接滴定，红→黄橙
	羟基氢醌磺酞	pH=2.4～3，Ac^-或 pH2～4 $HClO_4$，直接滴定，红紫→黄绿
	甲基百里酚蓝	pH=1～3，硝酸，直接滴定，蓝→黄
	PAR	pH=1～2，硝酸，直接滴定，红→黄
	邻苯二酚紫	pH=2～3，硝酸，直接滴定，蓝→黄
	二甲酚橙	pH=1～3，硝酸，直接滴定，红→黄
	铬黑 T	pH10，硼酸盐缓冲液，过量 EDTA，用锌或镁盐回滴，蓝→红
	4-(6-甲基-2-吡啶偶氮)-3-羟基-苯酚	pH=1.5～2.5，直接滴定，红→黄，测定范围为(1.6～5.6)mg 铋，Fe^{3+}，Hg^{2+}，Zn^{2+}，Zr^{4+}，AsO_4^{3-}，Tl^{3+}干扰
	2-(3,5-二溴-2-吡啶偶氮)-5-乙氨基-4-甲酚	pH1，直接滴定，紫或蓝紫→黄，测定范围为(2～20)mg 铋，误差±3%。Pb^{2+}，Zn^{2+}，Cd^{2+}，Mn^{2+}，Al^{3+}，Ba^{2+}，Sr^{2+}，Ca^{2+}，Mg^{2+}，微量 Cr^{3+}，Co^{2+}，Ni^{2+}，Sn^{2+}不干扰
	5-羟基-6-[3-(1-甲基-2-哌啶基)-2-吡啶偶氮]-1-萘磺酸	pH1，直接滴定，蓝→黄，可测(2～60)mg 铋，(100～1000)倍量的 Ca^{2+}，Mg^{2+}，Zn^{2+}，Al^{3+}，Cd^{2+}，Ba^{2+}，Mn^{2+}，Sr^{2+}，Pb^{2+}，K^+，Na^+，UO_2^{2+} 和 RE^{3+}不干扰；Cu^{2+}，Hg^{2+}和 Fe^{3+}分别用硫脲、KSCN 和抗坏血酸掩蔽
	N-甲基新菸碱-α′-偶氮-2-萘酚-6-磺酸	pH1，直接滴定，红→淡黄，抗坏血酸还原 Fe^{3+}，硫脲掩蔽 Cu^{2+}，碱土金属不干扰；(200～300)倍量的 Mn^{2+}，Zn^{2+}和 Cd^{2+}，100 倍量的 Al^{3+}和 UO_2^{2+}，30 倍量 Pb^{2+}，10 倍量的 Cr^{3+}和 Ni^{2+}不干扰

续表

被测定离子	指示剂	主要滴定条件和滴定情况
Bi^{3+}	5-乙氨基-2-(2-吡啶偶氮)-4-甲酚	pH3，乙酸-乙酸钠缓冲液，直接滴定，紫→黄，可测 5mg 铋，误差(+0.65～−1.5)%
Ca^{2+}	酸性茜素黑 SE	pH11.5，氨或 pH12.5，氢氧化钠(或二乙胺)，直接滴定，红→蓝
	酸性铬蓝 K-萘酚绿 B	pH>12.5，氢氧化钠，直接滴定，红→纯蓝
	偶氮胂 I	pH10，氨缓冲液，直接滴定，紫→玫瑰红
	偶氮氯膦 Ⅱ	pH=9～10.5，氨缓冲液，直接滴定，蓝→紫
	钙黄绿素	pH>12，氢氧化钠，直接滴定，黄绿→棕或黄绿紫外荧光→粉红色溶液
	钙黄绿素蓝	pH=13～14，直接滴定，→蓝紫外荧光消失
	钙色素	pH>12，直接滴定，粉红→蓝
	钙指示剂	pH=12～14，直接滴定，酒红→蓝
	钙黄绿素-酚酞络合剂混合指示剂	pH>12，直接滴定，绿色荧光→紫红且荧光猝灭
	铬蓝黑 R	pH11.5 或 pH=12.5～13，直接滴定，粉红或红→蓝
	铬蓝黑 B	pH11.5 氨，直接滴定，红→蓝
	金属酞	pH=10～11，氨，直接滴定，红→粉红
	百里酚酞络合腙	pH=10.5～12，直接滴定，蓝→无色或灰
	甲基百里酚蓝	pH10，直接滴定，蓝→灰或微紫红
	红紫酸铵	pH=12～13，直接滴定，红→紫
	4-〔双(羧基甲基)氨基甲基〕-3-羟基-2-萘甲酸	pH=10～14，直接滴定，微黄绿荧光→微绿蓝
	偶氮胂 M	pH≥12.5，EDTA 滴定至终点天蓝→紫红
Cd^{2+}	酸性茜素黑 SN	pH=8.5～8.7，硼砂缓冲液，直接滴定，红→紫
	酸性铬蓝 K	pH=9～10，氨缓冲液，直接滴定，红紫→蓝
	铬蓝黑 R	pH 11.5，氨，直接滴定，红→蓝
	铬黑 T	pH10(氨缓冲液)或 pH6.8(顺丁烯二酸盐缓冲液)，直接滴定，红→蓝
	铬蓝黑 B	pH11.5，氨，直接滴定，红→蓝
	金属酞	pH10，氨缓冲液，30%乙醇，直接滴定，粉红→无色
	甲基百里酚蓝	(1) pH=5～6，六亚甲基四胺，直接滴定，蓝→黄
		(2) pH12，氨缓冲液，直接滴定，蓝→灰
	PAN	pH=5～6 乙酸盐缓冲液，直接滴定，粉红→黄
	邻苯二酚紫	pH10，氨缓冲液，直接滴定，绿蓝→红紫
	二甲酚橙	pH=5～6，六亚甲基四胺，直接滴定，红紫→黄
	N-甲基新萘碱-α'-偶氮对甲酚	pH=6.8～8.3，六亚甲基四胺，直接滴定，玫瑰红→柠檬黄
Ce^{3+}		参见下面 Re^{3+}
Ce^{4+}		用 Vc 还原为 Ce^{3+}
Co^{2+}①	溴邻苯三酚红	pH9.3，氨缓冲溶液，直接滴定，蓝→酒红
	羟基氢醌酞	pH=8～10，氨缓冲液，直接滴定，红紫→粉红带有强绿色荧光
	甲基百里酚蓝	(1) pH=5～6，六亚甲基四胺，80℃，直接滴定，蓝→黄
		(2) pH12，氨，直接滴定，蓝→无色或粉红
	邻苯二酚紫	pH9.3，氨缓冲液，直接滴定，绿蓝→红紫
	邻苯三酚红	pH9.3，氨缓冲液，直接滴定，蓝→酒红
	TAC	pH4.7 乙酸盐或吡啶缓冲液，热溶液，最好加甲醇或乙醇，直接滴定，烟色→黄
	TAM	同上条件，红紫→粉红
	TAN	同上条件，紫→橙黄
	TAN-6-S	pH=4～7，其他条件同上，紫→污黄
	二甲酚橙	pH=5～6，六亚甲基四胺，80℃，直接滴定，红紫→黄
	萘基偶氮羟啉 S	pH=5.5～6.5，直接滴定，黄→红
Co^{3+}		用 H_2O_2 还原为 Co^{2+}

续表

被测定离子	指示剂	主要滴定条件和滴定情况
Cr^{3+}	钙黄绿素	pH4.5,乙酸盐缓冲液,过量 EDTA,用 Cu^{2+} 回滴至绿色紫外荧光熄灭
	红紫酸铵	pH10,氨缓冲液,温热,过量 EDTA,用镍盐回滴,蓝→紫→黄
	二甲酚橙	pH=4～4.5,乙酸铵,过量 EDTA,钍盐回滴,黄→红
	锌试剂	pH=9～10,氨缓冲液,过量 EDTA,锌盐回滴,黄→蓝
Cs^{+}		见 K^{+}
Cu^{2+}	坚牢嘲吼黑 F	pH10 或 pH11.5,氨,直接滴定.红紫→橄榄绿
	甲基百里酚蓝	pH11.5,氨,直接滴定,蓝→无色或灰绿
	2-(2-咪唑偶氮)-4-甲酚	pH=4～7,直接滴定,蓝紫→黄
	PADNS	pH3.3,甲酸盐缓冲液,80℃,直接滴定,红→黄绿或绿
	PAN	pH=2.5～10,直接滴定,红→绿
	PAO	pH2.7,氯乙酸缓冲液,直接滴定,红→黄或黄绿
	PAR	(1) pH4.4,邻苯二甲酸盐,温热;(2) pH5,乙酸盐缓冲液;(3) pH=6～7,六亚甲基四胺;(4) pH11.5,氨;均直接滴定,酒红→黄或绿
	TAN-6-S	pH=4～7,乙酸盐或吡啶缓冲液,直接滴定,蓝→黄绿
	邻苯二酚紫	(1) pH=5～6.5,乙酸盐;(2) pH=6～7;吡啶;(3) pH9.3,氨缓冲液;均直接滴定,蓝→黄绿或红紫(pH9.3)
	偶氮红	调溶液刚变黄,过量一滴,氨缓冲液,直接滴定,黄→红紫,测定范围小于 20mg/100ml
	5-羟基-6-[3-(1-甲基-2-哌啶基)-2-吡啶偶氮]-1-萘磺酸	pH3.4,邻苯二甲酸氢钾缓冲液,直接滴定,蓝→黄或黄绿。测定范围(3～10)mg,误差小于 1.2%
	5-Br-PADAP	pH5.5 HAc-NaAc 缓冲液体系,0.1%指示剂 EDTA 滴定至终点由紫色变亮黄
	1-噻唑偶氮-2-萘酚	pH3,直接滴定,蓝→紫,测定范围(30～60)mg,Pb^{2+},Ni^{2+},Cd^{2+},Zn^{2+}和 La^{3+}不干扰,Mn^{2+},Bi^{3+}干扰
	N-甲基新获碱-(α′-偶氮-6-)间氨基苯酚	pH3.8,乙酸盐缓冲液,直接滴定,绯红→黄或黄绿,大量的普通离子不干扰,但 Fe^{3+},Co^{2+},Ni^{2+}和 Zn^{2+}必须掩蔽,测定范围(1～10)mg 者误差±0.7%,含量为 20mg 者,误差小于±4%
	二甲酚橙	pH=5～6,六亚甲基四胺,过量 EDTA,用铅盐回滴,黄→微红。用硫脲+Vc+1,10-二氮什菲掩蔽 Sn^{4+},Pb^{2+},Zn^{2+},Te^{3+},Co^{2+},Ni^{2+},Mn^{2+},Ca^{2+},Mg^{2+},Al^{3+},Ag^{+}等离子,Hg^{2+}干扰测定
Fe^{2+}②	甲基百里酚蓝	pH=4.5～6.5,六亚甲基四胺,热溶液,直接滴定,蓝→黄
	二甲酚橙	pH=5～6.5,六亚甲基四胺,直接滴定,红→黄
	铬黑 T	pH9,氨缓冲液,75%甲醇,过量 EDTA,锌盐回滴,蓝→红
	4-氨基-5-亚硝基嘧啶-2,6-二羟基	pH=5.5～7.0,直接滴定,蓝→无色
Fe^{3+}	铝试剂	pH=1～2,50%丙酮,直接滴定,紫→无色
	铬天青 S	pH=2～3,一氯乙酸-乙酸钠缓冲液,60℃,直接滴定,绿蓝→黄橙
	变色酸 2C	pH=2～3.8,盐酸-乙酸钠缓冲液,直接滴定,蓝紫→猩红
	铬菁 R	pH=2～3,一氯乙酸-乙酸钠缓冲液,60℃直接滴定,紫→橙或绿
	8-羟基-7-碘-5-喹啉磺酸	pH=2～3,直接滴定,绿→黄
	邻苯二酚紫	pH=5～6,吡啶-乙酸钠,直接滴定,蓝或绿蓝→黄绿
	磺基水杨酸	pH=1.5～3,乙酸,温热,直接滴定,红紫→黄
	硫氰酸铵	pH=2～3,乙酸,加丙酮,直接滴定,红→黄
	钛试剂	pH=2～3,乙酸,温热,直接滴定,蓝→黄
	搔洛铬亮紫 RS	pH2,直接滴定,淡蓝紫→淡黄或无色。测定范围(0.1～25)mmol 铁,乙酸根,草酸根,磷酸根和其他能形成络合物的阴离子有干扰,很多阳离子不干扰
	2-巯基苯甲酸	pH=6.4～7.4,吡啶,直接滴定,蓝→亮黄,Na_2SO_3 掩蔽 Cu^{2+},Co^{2+},Ni^{2+},Mn^{2+}干扰,一般阴离子不干扰
	半二甲酚橙	pH=2～2.5 的 HAc 介质中,加热(80～90)℃下,滴定特点是 Mn 不干扰。KF 可掩蔽 Al^{3+},Ti^{4+},Phen 可掩蔽 Cu^{2+},Ni^{2+}

续表

被测定离子	指示剂	主要滴定条件和滴定情况
Ga^{3+}	镓试剂	pH2,(60~70)℃,直接滴定,淡蓝→玫瑰
	桑色素	pH=4.5~6,乙酸盐缓冲液,直接滴定到紫外荧光熄灭
	Cu-PAN	pH=2~3.5,乙酸盐缓冲液,温热,直接滴定,红紫→黄
	邻苯二酚紫	pH=3~3.8,乙酸盐缓冲液,直接滴定,蓝→黄
	铬黑 T	(1) pH=6.5~9.5,过量 EDTA,镁盐回滴,蓝→红 (2) pH=8~10 过量 EDTA,锌或铅盐回滴,蓝→红
Hf^{4+}		见"Zr^{4+}(或 Hf^{4+})"
Hg^{2+}	二苯氨基脲	盐酸-氯化钾,pH1,直接滴定,蓝紫→无色
	甲基百里酚蓝	pH6,吡啶或六亚甲基四胺,直接滴定,蓝→黄
	PAR	pH=3~6,硝酸-六亚甲基四胺,直接滴定,红→黄橙
	二甲酚橙	pH=3~6,六亚甲基四胺,直接滴定,红紫→黄
	铬黑 T	pH10,氨缓冲液,过量 EDTA 用镁或锌盐回滴,红→蓝
	4-氯-2-(2-噻唑偶氮)苯酚	pH=6.7~8.7,直接滴定,深蓝→微红黄或紫
	5-乙氨基-2-(2-吡啶偶氮)-4-甲酚	pH5.5,乙酸盐缓冲液,直接滴定,红→黄。Ag^{+},Tl^{3+},Pt^{2+}不干扰,可测(2~60)mg 汞,误差小于 1%
In^{3+}	邻苯三酚红	(1) pH5,乙酸-乙酸钠缓冲液,过量 EDTA,用铅盐回滴,红→紫 (2) pH=2~3,硝酸,过量 EDTA 用铋盐回滴,黄→红
	桑色素	pH=4.5~6.0,乙酸盐缓冲液,直接滴到紫外荧光熄灭
	PAR	pH=2.3~2.5,(60~70)℃,直接滴定,粉红→绿黄
	锌试剂	pH=9~10,氨缓冲液,过量 EDTA,锌盐回滴,黄→蓝
	邻苯二酚紫	(1) pH5,吡啶或乙酸盐缓冲液,直接滴定,蓝→黄 (2) pH10,乙二胺,直接滴定,蓝→黄
	二甲酚橙	pH=3~3.5,乙酸盐缓冲液,热溶液,直接滴定,红→黄
	铬黑 T	pH10,氨缓冲液,过量 EDTA,镁盐回滴,蓝→红
	苏木精	pH3.5,乙酸盐缓冲液,直接滴定,红紫→黄,可测(15~30)mg 铟,误差±0.8%
	铬红 B	pH3.5,乙酸缓冲液,直接滴定,红紫→黄,可测(15~30)mg 铟,误差±0.3%
	棓因(Gallein)	pH10,氨缓液,直接滴定,紫蓝→红紫,可测(15~30)mg 铟,误差±0.2%
	PAN	pH=2.3~2.5 或 pH=7~8,直接滴定,红→黄
K^{+}		沉淀为 $K_2Na[Co(NO_2)_6]\cdot 6H_2O$ 或 $K_2Ag[Co(NO_2)_6]$,测定沉淀中的钴。沉淀为 $KB(C_6H_5)_4$,与 Hg-EDTA 络合反应,滴定释放的 EDTA
La^{3+}和镧系元素		见下面"RE^{3+}"
Li^{+}	红紫酸铵	用经典的方法从 NaCl 和 KCl 中分离 LiCl,再沉淀为 AgCl,与 $[Ni(CN)_4]^{2-}$交换,用 EDTA 滴定释放的 Ni^{2+}
Mg^{2+}	铬蓝黑 R	pH10,氨缓冲液,直接滴定,红→蓝
	钙镁试剂	pH10,氨缓冲液,直接滴定,红→蓝
	铬蓝黑	pH10,氨缓冲液,直接滴定,红→蓝
	4-羟基-3-(1-羟基-4-磺基-2-萘偶氮)-1-萘磺酸	pH10,氨缓冲液,直接滴定,蓝→红
	铬黑 T	pH10,氨缓冲液,直接滴定,红→蓝
	偶氮胂 I	pH10,氨缓冲液,直接滴定,紫(玫瑰)→橙
	铍试剂 I	pH10,氨缓冲液,直接滴定,蓝紫→紫红
	铬枣红 B	pH10,氨缓冲液,直接滴定,橙黄→紫
	邻苯二酚紫	pH10,氨缓冲液,直接滴定,绿蓝→红紫
	酸性铬蓝 K-萘酚绿 B	pH10,氨缓冲液,直接滴定,紫红→灰绿或灰蓝
	镁试剂	pH10.5,硼酸盐缓冲液,(30~80)%甲醇,直接滴定,黄红→蓝紫
	金属酞	pH=10~11,氨,乙醇,直接滴定,红→无色或粉红
	甲基百里酚蓝	pH=10~11.5,氨,直接滴定,蓝→灰

续表

被测定离子	指　示　剂	主要滴定条件和滴定情况
Mg^{2+}	磺基萘酚偶氮氨基甲酚	pH10,硼酸盐缓冲液,直接滴定,红→蓝
	4-〔双(羧基甲基)氨基甲基〕-3-羟基-2-萘甲酸	pH=10.5～12,直接滴定,微黄绿荧光→蓝
Mn^{2+}	酸性茜素黑 SN	pH10,氨缓冲液,直接滴定,紫红→青绿
	溴邻苯三酚红	pH10,氨缓冲液,$NH_2OH \cdot HCl$,直接滴定,蓝→红紫
	铬蓝黑 R	pH10,氨缓冲液,直接滴定,红→蓝
	铬黑 T	pH10,氨缓冲液,加抗坏血酸或 $NH_2OH \cdot HCl$,酒石酸(60～80℃)或三乙醇胺,直接滴定,红→蓝
	PAR	pH9,氨缓冲液,抗坏血酸,直接滴定,红或橙→黄
	甲基百里酚蓝	(1) pH=6.0～6.5,六亚甲基四胺,直接滴定,蓝→黄 (2) pH11.5,$NH_2OH \cdot HCl$,酒石酸,直接滴定,蓝→灰
	百里酚酞络合剂	pH=10～11,氨,$NH_2OH \cdot HCl$,直接滴定,蓝→无色
	邻苯二酚紫	pH9.3,氨缓冲液,$NH_2OH \cdot HCl$,直接滴定,绿蓝→红紫
	锌试剂	pH=9～10,氨缓冲液,过量 EDTA,锌盐回滴,灰或绿→蓝
	萘基偶氮羟啉 S	pH8.5,直接滴定,黄→红
Mo^{5+}③	钙黄绿素	pH=4～5,酒石酸盐,过量 EDTA($V_{Mo}+V_{EDTA}=2+1$),铜盐回滴到紫荧光熄灭
	铬黑 T	pH10,氨缓冲液,煮沸,冷至 60℃,过量 EDTA($V_{Mo}+V_{EDTA}=2+1$),锌盐回滴,绿→红棕
	半二甲酚橙	pH2,过量 EDTA,$NH_2OH \cdot HCl$ 还原 Mo(Ⅵ)→Mo(Ⅴ),与 EDTA 形成 1∶1 络合物,调 pH6,乙酸盐缓冲液,用铅盐回滴,黄→红
MO_4^{2-}	二甲酚橙	pH=5～5.5,乙酸铵,0℃,过量 EDTA,用锌盐回滴,黄→红
Na^+	用 Zn^{2+},Co^{2+},Mg^{2+},Ni^{2+}的相应指示剂	沉淀为 $NaZn(UO_2)_3(Ac)_9 \cdot 6H_2O$ 或相类似的 Co^{2+},Mg^{2+},Ni^{2+}的化合物,溶解沉淀,用 EDTA 滴定 Zn^{2+},Co^{2+},Mg^{2+}和 Ni^{2+}
Ni^{2+}	酸性茜素黑 SN	pH11.5,氨,热溶液,直接滴定,红紫→青绿
	溴邻苯三酚红	pH9.3,氨缓冲液,直接滴定,蓝→红
	铬天青 S	pH8(加吡啶+氨)或 pH11(加氨)直接滴定,蓝紫或蓝→黄
	PAR	pH5,乙酸盐缓冲液,90℃,直接滴定,红→黄
	邻苯二酚紫	pH=8～9.3,氨缓冲液,直接滴定,绿蓝→红紫
	TAC	pH=4～7,乙酸盐或吡啶缓冲液,加热,最好加甲醇或乙醇,直接滴定,蓝绿→黄
	红紫酸铵	pH9,$S_2O_3^{2-}+F^-+TEA$ 掩蔽 Fe^{3+},Al^{3+},Ca^{2+},Mg^{2+},直接滴定,黄绿→紫红
	二甲酚橙	pH=5～6,六亚甲基四胺,过量 EDTA,用锌盐回滴,黄→玫瑰
	2-(2-咪唑偶氮)-4-甲酚	pH=5～8,直接滴定,红紫→黄
	萘基偶氮羟啉 S	pH6.5,直接滴定,黄→红
	酸性铬兰 K	pH≥12.5,加入过量 EDTA,用钙盐-EDTA 返滴定,终点由红色变蓝
Pb^{2+}④	二苯氨基脲	pH=4.5～6.5,乙酸盐缓冲液,直接滴定,红→无色
	铬黑 T	pH10,氨缓冲液,酒石酸,TEA,(40～70)℃直接滴定,蓝紫→蓝
	甲基百里酚蓝	pH6,六亚甲基四胺,直接滴定,蓝→黄。pH12 氨,酒石酸,直接滴定,粉红或红→灰
	Cu-PAN	pH>3.5,乙酸盐缓冲液,直接滴定,红紫→黄
	PAR	pH=5～9.6,六亚甲基四胺,氨,直接滴定,红→黄
	邻苯三酚红	pH=5～6,乙酸盐缓冲液,直接滴定,紫→红
	硫胂(sulfarsen)	pH=9～10,氨缓冲液,紫或红→黄
	TAN	pH7,吡啶,直接滴定,紫→黄
	二甲酚橙	pH5,乙酸盐缓冲液,或 pH6,六亚甲基四胺,直接滴定,红紫→黄
Pd^{2+}	铬黑 T	pH10,氢氧化钾,过量 EDTA,用锌盐回滴,蓝→红
	邻苯二酚紫	pH<5,硝酸,过量 EDTA,铋盐回滴,黄→紫
Pt^{2+}	二甲酚橙	pH=5.4～6,过量 EDTA,煮沸(20～25)min,冷却,锌盐回滴,黄→红

续表

被测定离子	指示剂	主要滴定条件和滴定情况
Pu^{3+}	茜素 S(用亚甲蓝屏蔽)	pH=2.5～3,盐酸,过量 EDTA,用钍盐回滴,黄→红
	水杨酸	pH2.5,过量 EDTA,用铁盐回滴,黄→红紫
Pu^{4+}	偶氮胂 I	(0.1～0.2)mol·L^{-1} HCl 或 HNO_3,直接滴定,蓝紫→粉红
Rb^+		见“K^+”
Re^{3+}[5] 和 Y^{3+}	茜素 S	pH=2.2～3.4,或 pH=4～5 乙酸盐缓冲液,(90～100)℃,直接滴定,红→黄
	溴邻苯三酚红	pH7,乙酸盐缓冲液,直接滴定,蓝紫或蓝→红
	甲基百里酚蓝	pH6,六亚甲基四胺,直接滴定,蓝→黄
	PAR	pH6,六亚甲基四胺,直接滴定,红→黄
	二甲酚橙	pH=5～6(加吡啶+乙酸盐)或 pH=4.5～6(加六亚甲基四胺),热溶液,直接滴定,红→黄
	铬黑 T	pH=8～9,氨缓冲液,过量 EDTA,用锌盐回滴,蓝→红
	N-甲基新萘碱偶氮对甲酚	pH=6.4～7.3,直接滴定,淡红紫→黄
Sb^{3+}	硫氰酸铵	pH=4.5～6,乙酸盐缓冲液,加丙酮(占总体积 50%)过量 EDTA,钴盐回滴,粉红→蓝
	二甲酚橙	pH4,乙酸盐缓冲液,过量 EDTA,Tl^{3+} 回滴,黄→粉红
Sc^{3+}[6]	茜素 S(用酸性靛蓝作屏蔽)	pH2,(70～80)℃,直接滴定,红→绿
	铬黑 T	pH=7.5～8,氨+苹果酸,(70～100)℃,直接滴定,红→蓝
	甲基百里酚蓝	pH2.2,硝酸,或 pH6,吡啶,直接滴定,蓝→黄
	红紫酸铵	pH2.6,盐酸+乙酸钠,直接滴定,黄→紫
	嘧啶偶氮	pH5,直接滴定,紫或蓝紫→蓝-粉红
	二甲酚橙	pH=2.2～5,乙酸盐缓冲液,直接滴定,红→黄
Sn^{2+}	甲基百里酚蓝	pH=5.5～6,吡啶+乙酸盐,F^- 掩蔽 Sn^{4+},直接滴定,蓝→黄
Sn^{4+}	铬黑 T	pH9,氨缓冲液,过量 EDTA,用镁或锌盐回滴,蓝→红
	邻苯二酚紫	pH5,乙酸盐缓冲液,(70～80)℃,过量 EDTA,用锌盐回滴,黄→蓝
	二甲酚橙	(1) pH2,盐酸+氯化钠,(2) pH=2.5～3.5,乙酸铵,(3) pH=5～6,六亚甲基四胺;各方法均加过量 EDTA,用钍盐(pH2 时)或铅盐回滴,黄→红
Sr^{2+}		见“Ba^{2+}和 Sr^{2+}”
Th^{4+}	羟基氢醌磺酞	pH=2.3～3,乙酸盐缓冲液,直接滴定,粉红→黄绿
	甲基百里酚蓝	pH=1.7～3.5,直接滴定,蓝→黄
	PAN	pH=2～3.5,硝酸,直接滴定,红→黄
	邻苯二酚紫	(1) 0.04mol·L^{-1}盐酸,加占总体积 33%乙醇,(2) pH=2.5～3.5,硝酸;均在 40℃,直接滴定,红→黄
	钍试剂	pH=1～3,硝酸,直接滴定,紫→黄
	二甲酚橙	pH=1.7～3.5,硝酸或乙酸盐缓冲液,直接滴定,红或红紫→黄
	SPADNS	pH3.09,硝酸,直接滴定,蓝紫→红
	搔洛铬天青精 BS	pH=3.5～5.5,直接滴定,深紫→亮棕
Ti^{4+}	铬黑 T	pH7;吡啶,过量 EDTA,锌盐回滴,蓝→紫
	邻苯二酚紫	pH=5～7,过量 EDTA,铜盐回滴,黄→深蓝
	二甲酚橙	(1) pH2,过量 EDTA,用铋盐回滴,柠檬黄→桔红。(2) pH=5.5～6,过量 EDTA,60℃,铅盐回滴,加苦杏仁酸,煮沸 2min,冷却,释放 Ti^{4+}-EDTA 络合物中的 EDTA,铅盐回滴,黄→桔红
Ti(Ⅳ)-过氧络合物	水杨酸	pH=2～3,乙酸,H_2O_2(加 Fe^{3+}同时滴定),直接滴定,紫→无色
	钙黄绿素	pH4.8,乙酸盐缓冲液,H_2O_2,过量 EDTA,铜盐回滴至绿色紫外荧光熄灭
	PAN	pH4.5,H_2O_2,过量 EDTA,铜盐回滴,橙→橙红
Tl^+		沉淀为 $Tl_2Ag[Co(NO_2)_6]$,溶于 HNO_3,EDTA 滴定 Co^{2+}

续表

被测定离子	指　示　剂	主要滴定条件和滴定情况
Tl^{3+}	PAR	pH>1.7,热溶液,直接滴定,红→黄
	二甲酚橙	pH=4~5,乙酸盐缓冲液,热溶液,直接滴定,红→黄
	邻苯三酚红	(1) pH5,乙酸盐缓冲液,加过量 EDTA,用铅盐回滴,红→紫 (2) pH=2~3,硝酸,加过量 EDTA,用铋盐回滴,黄→红
	4-(6-甲基-2-吡啶偶氮)-3-羟基-苯酚	pH=1~2.3,直接滴定,红→黄,可测定(0.87~71)mg 铊 Fe^{3+},Cu^{2+},In^{3+}干扰;Zr^{4+},Hg^{2+}分别用 NaF 和甲酸掩蔽
	4-(2-噻唑偶氮)-3-羟基-苯酚	0.5N H_2SO_4,直接滴定,紫→黄。可测(2~40)mg 铊
	N-甲基新菸碱-α′-偶氮二乙基间氨基-苯酚	酸性,直接滴定,红→黄,Ca^{2+},Mg^{2+},Sr^{2+},Mn^{2+},Cd^{2+},Pb^{2+},Al^{3+},Cu^{2+},Ni^{2+},CrO_4^{2-},Fe^{3+},Zn^{2-}不干扰
U^{4+}⑦	偶氮胂 I	pH1.7,直接滴定,蓝→纯红
	钍试剂	pH=1~1.8,30℃,直接滴定,玫瑰→橙黄
	二甲酚橙	pH=2~3,乙酸,煮沸,过量 EDTA,用钍盐回滴,黄绿→红
UO_2^{2+}	PAN	(1) pH4.4,六亚甲基四胺,加占总体积 67%的异丙醇,(80~90)℃,直接滴定,红→黄 (2) 或同样条件,加过量 EDTA,用锌盐回滴,黄→红
VO^{2+}⑧	铬天青 S	pH4,乙酸盐,直接滴定,蓝紫→玫瑰
	Cu-PAN	pH>3.5,乙酸盐缓冲液,抗坏血酸,直接滴定,红紫→黄或绿
	邻苯三酚红	pH5,乙酸盐缓冲液,过量 EDTA,用铅盐回滴,红→紫
	铬黑 T	pH10,氨缓冲液,抗坏血酸,过量 EDTA,用锰盐回滴,蓝→红
VO_2^+	二甲酚橙	0.03mol·L^{-1}高氯酸,煮沸,冷却,直接滴定,红→黄
Y^{3+}		见"Re^{3+}和 Y^{3+}"
Zn^{2+}	酸性茜素黑 SN	pH11.5,氨,热溶液,直接滴定,红紫→青绿
	铬蓝黑 R	pH10,氨缓冲液,直接滴定,红或粉红→蓝
	铬枣红 B	pH10,氨缓冲液,直接滴定,橙黄→紫
	铬黑 T	pH10(氨缓冲液)或 pH6.8(缩苹果酸盐缓冲液),直接滴定,红→蓝
	甲基百里酚蓝	(1) pH=6~6.5,六亚甲基四胺或乙酸盐,直接滴定,蓝→黄 (2) pH12,氨,直接滴定,蓝→灰
	红紫酸铵	pH=8~9,氨,直接滴定,粉红→紫
	PAR	pH=5~11.5,六亚甲基四胺或氨,直接滴定,红→黄
	邻苯二酚紫	pH10,氨缓冲液,直接滴定,蓝→红紫
	TAN	pH7,吡啶,直接滴定,粉红→黄
	二甲酚橙	pH=5~6,六亚甲基四胺,直接滴定,红紫→黄
	锌试剂	pH=9~10,氨缓冲液,直接滴定,蓝→黄
	二苯氨基脲	pH=2~3,直接滴定,(10~60)℃,淡红→淡黄
	4-(4,5-二甲基-2-噻唑偶氮)-2-甲基-3-羟基-苯酚	pH6.5,六亚甲基四胺,直接滴定,紫→粉红
	5-Br-PADAP	pH5.5 HAc-NaAc 缓冲体系,0.1%指示剂,EDTA 滴定至终点由紫色变亮黄
Zr^{4+}(和 Hf^{4+})	铬黑 T	0.5~2mol·L^{-1} HCl,100℃直接滴定,蓝紫→紫红
	棓因	pH1,盐酸,直接滴定,橙红→金黄
	铬青 R	pH1.4,盐酸,热溶液,直接滴定,粉红→无
	苏木精	pH=1~1.5,直接滴定,红→淡黄
	二甲酚橙	1mol·L^{-1}硝酸,90℃,或(0.05~3)mol·L^{-1}硫酸,90℃,直接滴定红→黄
稀土元素	二甲酚橙	三乙醇胺为掩蔽剂强碱沉淀稀土元素,使 Al、Fe 分离,用酸溶解稀土沉淀 pH5.5,θ=80℃,XO 指示剂用 EDTA 滴定

① 经常加抗坏血酸,保证 Co^{3+}的还原,防止指示剂被封闭。
② 加抗坏血酸防止氧化为 Fe^{3+}。
③ 一般用肼还原 MoO_4^{2-},加热煮沸而得;注意 Mo^{5+} : EDTA 一般为 2 : 1。
④ 在碱性介质中滴定,一般需加酒石酸,以防沉淀产生。
⑤ 若测 Ce^{3+},加抗坏血酸,防止空气氧化。
⑥ 测 Re^{3+}的多数方法也可用于 Sc^{3+}的测定,但要适当的调 pH。
⑦ 一般还原 UO_2^{2+} 而得,所用还原方法,包括锌加盐酸,锌汞齐、甲脒亚磺酸(即硫脲二氧化物),亚硫酸钠、铅或银还原或汞阴极电解。
⑧ 一般用抗坏血酸还原钒(V)而得,偶尔用羟胺或亚硫酸钠还原钒(V)而得。

2. 阴离子的测定(表 12-16)

表 12-16　阴离子的 EDTA 间接测定

被测定离子	主要步骤
AsO_4^{3-}	沉淀为 $MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$ 或 $ZnNH_4AsO_4$,再测定沉淀中的 Mg^{2+} 或 Zn^{2+} 沉淀为 $BiAsO_4$,测定滤液中过量的 Bi^{3+}
$B(C_6H_5)_4^-$	与 Hg^{2+}-EDTA 络合物交换,并滴定释放的 EDTA
BO_3^{3-}	沉淀为酒石酸硼钡,测定沉淀中的 Ba^{2+} 或滤液中过量的 Ba^{2+}
Br^-,Cl^- 或 I^-	沉淀为卤化银,过滤,滤液中过量 Ag^+ 与 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 交换,滴定释放的 Ni^{2+}
BrO_3^-	用亚砷酸还原为 Br^-,按 Br^- 的测定步骤进行,若样品中有 Br^- 存在,则取部分溶液测定 Br^-
CN^-	加 Ni^{2+},使成 $[Ni(CN)_4]^{2-}$,测定过量 Ni^{2+}
CO_3^{2-}	沉淀为 $CaCO_3$,测定沉淀中的 Ca^{2+},或上层清液中的 Ca^{2+}
	沉淀为 $BaCO_3$,在沉淀存在下,测过量 Ba^{2+}
$CO_3^{2-}+HCO_3^-$	取部分溶液加 Sr^{2+},煮沸,HCO_3^- 的 $^1/_2$ 转化为 CO_3^{2-} 并蒸发,其余部分成为 CO_2,在 $SrCO_3$ 沉淀存在下,滴定过量的 Sr^{2+}。另取部分溶液加 NaOH,HCO_3^- 转化为 CO_3^{2-},加 Sr^{2+},在 $SrCO_3$ 沉淀存在下滴定过量的 Sr^{2+},从两次滴定结果中,计算 CO_3^{2-} 和 HCO_3
Cl^-	见(Br^-,Cl^- 或 I^-)
ClO_3^-	用 Fe^{2+} 还原为 Cl^-,按测 Cl^- 的步骤进行
ClO_4^-	和过量的 NH_4Cl 灼热,沉淀为 AgCl,按 Cl^- 的测定步骤进行
CrO_4^{2-}	沉淀为 $BaCrO_4$,测定沉淀中的 Ba^{2+} 或滤液中过量的 Ba^{2+}。或用抗坏血酸还原 $CrO_4^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$,再测定 Cr^{3+},或沉淀为 $PbCrO_4$,并测沉淀中的 Pb^{2+}
F^-	沉淀为 CaF_2,测定滤液中过量 Ca^{2+}。沉淀为 PbClF,测定沉淀中的 Pb^{2+},或测定滤液中过量的 Pb^{2+}
	在 pH=2.6～3.0 $HClO_4$ 中 F 与 SiO_2 作用生成硅氟酸。蒸馏分离,加入 $La(NO_3)_2$,生成 LaF_3 沉淀,加入过量 EDTA 与过量的 La^{3+} 作用,用 Zn^{2+} 回滴剩余的 EDTA,XO 指示,间接计算 F^- 量
$Fe(CN)_6^{3-}$	用 KI 还原,$S_2O_3^{2-}$ 脱色,然后如 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 的测定进行
$Fe(CN)_6^{4-}$	沉淀为 $K_2Zn[Fe(CN)_6]$ 或 $Na_2Zn[Fe(CN)_6]$,测定沉淀中的 Zn^{2+} 或滤液中过量的 Zn^{2+}。沉淀为 $Pb_2[Fe(CN)_6]$ 用 $KClO_4$ 分解沉淀,测定 Fe^{3+} 或 Pb^{2+}
I^-	沉淀为 PdI_2,过滤,滤液中过量 Pd^{2+} 与 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 反应,滴定释放的 Ni^{2+}
IO_3^-	用 SO_3^{2-} 还原,并按测定 I^- 的方法进行。若样品中含有 I^-,则分取部分溶液测定 I^-。从 50%乙醇或丙酮中沉淀为 $Pb(IO_3)_2$,测定沉淀中的 Pb^{2+}
MnO_4^-	用 $NH_2OH \cdot HCl$ 还原为 Mn^{2+},测定 Mn^{2+}
MoO_4^{2-}	沉淀为 $CaMoO_4$,测定沉淀中的 Ca^{2+}。沉淀为 $PbMoO_4$,测定上层清液中的 Pb^{2+}。用 $NH_2OH \cdot HCl$ 还原为 Mo^{5+},再测 Mo^{5+}
NbO_3^{2-}	见阳离子"Nb^{5+}"的测定
PO_4^{3-}	沉淀为 $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$,测定沉淀中的 Mg^{2+} 或测定上层清液的 Mg^{2+},或溶液中过量的 Mg^{2+}。沉淀为 $ZnNH_4PO_4$,测定沉淀中的 Zn^{2+}。沉淀为 $BiPO_4$ 测定滤液中过量的 Bi^{3+} 或沉淀中的 Bi^{3+}
$P_2O_7^{4-}$	沉淀为 $Zn_2P_2O_7$ 或 $Mn_2P_2O_7$,测定沉淀中的 Zn^{2+} 或 Mn^{2+},也可以测定滤液中过量的 Mn^{2+}
$P_3O_{10}^{5-}$	沉淀为 $Zn_2HP_3O_{10}$,测定沉淀中的 Zn^{2+}
过磷酸盐	用盐酸+硝酸煮沸样品,同测定 PO_4^{3-} 一样的步骤进行
ReO_4^-	微酸性或中性溶液沉淀为 $TlReO_4$,过滤,沉淀溶于酸(加 Br_2),测定 Tl^{3+}
S^2 或 HS^-	(1) 沉淀为 CuS,测定滤液或上层清液中过量的 Cu^{2+}。(2) 加过量 Cd-EDTA 络合物,沉淀为 CdS,滴定释放的 EDTA。(3) 或氧化为 SO_4^{2-} 再行测定
S^{2-}、S 和含氧的硫阴离子	当混合物存在时,选择氧化或还原的方法,然后如 SO_4^{2-},S^{2-} 的方法进行
SO_3^{2-}	用 Br_2 水氧化为 SO_4^{2-},再行测定
SO_4^{2-}	沉淀为 $BaSO_4$,测定沉淀中的 Ba^{2+} 或测定溶液中过量的 Ba^{2+}。从(25～30)%乙醇中沉淀为 $PbSO_4$,测定沉淀中的 Pb^{2+} 或滤液中过量的 Pb^{2+}。加 Ba-EDTA 络合物,均相沉淀为 $BaSO_4$,慢慢酸化,滴定溶液中释放的 EDTA
$S_2O_3^{2-}$	用溴水氧化为 SO_4^{2-},再行测定,或用锌+盐酸还原为 S^{2-} 再行测定
$S_2O_8^{2-}$	借碱金属盐煮沸还原,或用铵盐与锌+盐酸还原,测定 SO_4^{2-}

续表

被测定离子	主要步骤
SCN^-	用过量 Cu^{2+} 处理样品，沉淀为 CuSCN，测定滤液中过量的 Cu^{2+}。将 SCN^- 氧化为 SO_4^{2-}，再行测定
SeO_3^{2-}	过量 $KMnO_4$ 煮沸氧化，按 SeO_4^{2-} 的测定进行
SeO_4^{2-}	30%乙醇存在下，在 pH=2～3，沉淀为 $PbSeO_4$，测定沉淀中的 Pb^{2+}
SiO_3^{2-}	加 $Co(NO_3)_2$+丙酮，沉淀为 $CoSi_4Oa$，离心分离，加大量丙酮，分离上层清液，用甲醇水溶液洗沉淀，EDTA 溶解沉淀。调 pH9，氨缓冲液，用镁盐回滴，铬黑 T 作指示剂
VO_3^-	酸性，$NH_2OH \cdot HCl$ 或抗坏血酸还原为 VO^{2+}，再行测定（见阳离子"VO^{2+} 的测定"）
WO_4^{2-}	沉淀为 $CaWO_4$ 并测定沉淀中的 Ca^{2+}。加 $Pb(Ac)_2$ 沉淀为 $PbWO_4$，在 pH=5.5～5.8，EDTA 滴定过量 Pb^{2+}，二甲酚橙，红→灰绿

二、其他几种氨羧络合剂的络合滴定法

表 12-17 中列举的氨羧络合剂有：ANDA，CyDTA，DTPA，EDTP，EGTA，HEDTA，NTA，tetren（四亚乙基五胺）和 trien（三亚乙基四胺）。它们的络合滴定方法见表 12-17。

表 12-17 其他氨羧络合剂的络合滴定法

测定离子	滴定剂	金属指示剂	主要滴定条件
Al^{3+}	CyDTA	Cu-PAN	pH=2～2.2，乙酸盐缓冲液，直接滴定，热溶液，红→黄
	CyDTA	铬黑 T	pH=6.5～7，吡啶，过量 CyDTA，用锌盐回滴，蓝→红
	CyDTA	邻苯二酚紫	pH=5.5～6，吡啶+乙酸盐，过量 CyDTA，用锌盐回滴，蓝→紫
	CyDTA	二甲酚橙	pH=5～6，六亚甲基四胺，过量 CyDTA，用铅盐回滴，黄→红紫或红
	HEDTA	甲基钙黄绿素或甲基钙黄绿素蓝	pH5，乙酸盐缓冲液，加热，冷却，过量的 HEDTA，用铜盐回滴到紫外荧光熄灭
	NTA	凡拉明蓝 B	pH=5.5～5.8，过量 NTA，用铜盐回滴
Ba^{2+} 和 Sr^{2+}	DTPA	铬黑 T	pH10，氨缓冲液，加入占总体积为 50%的异丙醇，加 Mg-DTPA，释放的 Mg^{2+} 用 DTPA 滴定，红→蓝
	DTPA	宫殿坚牢蓝 GGNA-CF	pH12，氢氧化钠，加 Ca-DTPA，释放的 Ca^{2+} 用 DTPA 滴定，红→蓝
	EGTA	锌-铬黑 T	pH10，氨缓冲液，直接滴定，红→蓝
Bi^{3+}	MEDTA	二甲酚橙	0.1mol·L^{-1} 硝酸，直接滴定，红→黄
Ca^{2+}	CyDTA	钙黄绿素	pH>12，氢氧化钾，直接滴定，绿紫外荧光熄灭，→粉红色溶液
	CyDTA	钙色素	0.1mol·L^{-1} 氢氧化钠，直接滴定，粉红→蓝
	CyDTA	甲基百里酚蓝	pH=11.0～11.5，氢氧化钠，直接滴定，蓝→绿黄
	CyDTA	铬黑 T	pH=8～10，氨缓冲液，(60～70)℃，加 Mg-CyDTA 或 Zn-CyDTA，释放的 Mg^{2+} 或 Zn^{2+} 用 CyDTA 滴定，粉红或红→蓝
	EGTA	铬蓝黑 R	pH13，氢氧化钠，酒石酸（防 Mg^{2+} 沉淀），直接滴定，红→蓝
	EGTA	锌-锌试剂	pH=9.5～10，硼酸钠缓冲液，或 pH9.3，氨缓冲液，直接滴定，蓝→黄
	EGTA	铬蓝黑 R	pH13，氢氧化钠，过量 EGTA，用钙盐回滴，蓝→粉红
	MEDTA	酸性茜素黑 SN 或铬蓝黑 R	pH>12，二乙胺或氢氧化钠，直接滴定，红→蓝
	EGTA	百里酚酞	pH=5～6，硼砂饱和液，$Pb(NO_3)_2$ 回滴，天蓝→无
Cd^{2+}	CyDTA	铁(Ⅲ)-水杨酸盐	pH=3～5，直接滴定，紫→无色
	NTA	邻苯二酚紫	pH10.2，氨缓冲液，直接滴定，绿蓝→红紫
	trien	铬黑 T	pH=9～9.5，氨缓冲液，直接滴定，红→蓝
	trien	锌-锌试剂	pH=9～9.5，氨缓冲液，直接滴定，蓝→黄
Co^{2+}	CyDTA	铬黑 T	pH=8～10，氨缓冲液，加过量 CyDTA，用镁盐回滴，蓝→红
	CyDTA	PAN	pH5，乙酸盐缓冲液，N_2H_4，(80～90)℃，过量 CyDTA，用铜盐回滴，黄→红
	EGTA	红紫酸铵	pH=9～10，直接滴定，黄→玫瑰紫
	NTA	红紫酸铵	pH9.2，直接滴定，黄→红紫

续表

测定离子	滴定剂	金属指示剂	主要滴定条件
Cr^{3+}	CyDTA	钙黄绿素	CyDTA,煮沸30min,pH4,冷却,乙酸盐缓冲液,pH4.6,铜盐回滴过量CyDTA,紫外荧光熄灭
Cu^{2+}	ANDA	红紫酸铵	pH=7～7.5,直接滴定,黄→紫
	CyDTA	红紫酸铵	pH=9～10,氨缓冲液,直接滴定,黄→红紫
	CyDTA	PAN	pH=5～5.5,乙酸盐缓冲液,(80～90)℃,直接滴定,红→黄
	CyDTA	邻苯二酚紫	pH=6～7,吡啶,直接滴定,蓝→黄绿
	CyDTA	铬黑T	pH=8～10,氨缓冲液,过量CyDTA,用镁盐回滴,蓝→红
	DTPA	Cu-PAN	pH=5～9.2,乙酸盐或氨,60℃,直接滴定,红→黄
	DTPA	SNAZOXS	pH4.5,乙酸盐缓冲液,过量DTPA,铜盐返滴定,粉红→黄
	EDTP	坚牢嘲飒黑F(fast sulfon black F)	pH11,直接滴定,红紫→橄榄绿
	EDTP	丽春花3R	pH=9～10,氨,直接滴定,黄→紫
	HEDTA	红紫酸铵	pH8,过量HEDTA,用铜盐返滴,紫→黄
	MEDTA	SNAZOXS	pH5,乙酸缓冲液,直接滴定,黄→紫
	NTA	铬天青S	pH=5.5～6,六亚甲基四胺,直接滴定,蓝→绿
	NTA	红紫酸铵	pH=5～6(六亚甲基四胺)或pH=8～9(氨缓冲液)直接滴定,黄或绿→紫或紫蓝
	NTA	丽春花3R	pH9,氨缓冲液,直接滴定,蓝绿→红或紫
	NTA	凡拉明蓝B	pH=5～5.5,六亚甲基四胺,直接滴定,暗紫→淡蓝
	trien	钙黄绿素	pH7,乙酸铵,直接滴定到绿紫外荧光
	trien	红紫酸铵	pH=9.3～9.5,氨缓冲液,直接滴定,黄或绿→粉红
	EDTP	5-Br-PADAT	pH5.0 30%乙醇液中直接滴定至终点蓝色
Fe^{2+}	CyDTA	甲基百里酚蓝	pH=6.0～6.5,六亚甲基四胺,抗坏血酸,直接滴定,蓝→黄
Fe^{3+}	ANDA	磺基水杨酸	酸性,直接滴定,红紫→黄
	CyDTA	甲基百里酚蓝	pH=4.5～6.0,六亚甲基四胺,直接滴定,蓝→黄
	CyDTA	邻苯二酚紫	pH=5.5～6,吡啶+乙酸盐,直接滴定,绿蓝→红
	CyDTA	水杨酸	pH>1.5,乙酸盐,50℃,直接滴定,紫→黄或无色
	CyDTA	磺基水杨酸	pH=2～3,60℃,直接滴定,紫→无色
	CyDTA	KSCN	酸性,乙醚或异戊醇,直接滴定,红→无色(有机相)
	CyDTA	磺基水杨酸,KSCN或钛铁试剂	pH=2～4,50℃～60℃,过量CyDTA,Fe^{3+}返滴定,无色→红或紫
	CyDTA	钙黄绿素	CyDTA,煮沸10min,pH3.5～4,冷却,加乙酸盐缓冲液,pH4.6,用铜盐回滴到紫外荧光熄灭
	CyDTA	铬黑T	(1) pH10,氨缓冲液,过量CyDTA,用镁盐回滴,蓝或绿→红或红棕 (2) pH=6.5～7,吡啶,过量CyDTA,用锌盐回滴,蓝或绿→红或红棕
	CyDTA	邻苯二酚紫	pH=5.5～6,吡啶+乙酸盐,过量CyDTA,锌盐回滴,黄绿→蓝或蓝绿
	CyDTA	PAN	pH=5～5.5,乙酸盐缓冲液,(80～90)℃过量CyDTA,用铜盐回滴,黄→红
	CyDTA	二甲酚橙	pH=5～5.5,六亚甲基四胺,过量CyDTA,用铅盐回滴,黄→红紫或红
	EGTA	磺基水杨酸	pH=3～6,直接滴定,紫→黄
	NTA	铬天青S	一氯乙酸,pH2,(50～60)℃,直接滴定,蓝→金黄
Hg^{2+}	trien	锌-锌试剂	pH=7.5～8,TEA,直接滴定,蓝→黄
Mg^{2+}	CyDTA	铬黑T	(1) pH10,氨缓冲液,直接滴定,红→蓝。(2) pH=8～10氨缓冲液,(60～70)℃,Zn-CyDTA释放的Zn^{2+}用CyDTA滴定,红→蓝
	CyDTA	甲基百里酚蓝	pH11,氨,直接滴定,蓝→灰
	DTPA	铬黑T	pH10,氨缓冲液,40℃,直接滴定,红→蓝
	CyDTA	维克多利亚紫	pH=9.5～10.5,直接滴定,蓝→橙红

续表

测定离子	滴定剂	金属指示剂	主要滴定条件
Mn^{2+}	CyDTA	铬黑T	pH=9～10，氨缓冲液，TEA，$NH_2OH \cdot HCl$，直接滴定，酒红→蓝
	CyDTA	甲基百里酚蓝	pH=6～6.5，六亚甲基四胺，直接滴定，蓝→黄
	EGTA	铬黑T	pH10，氨缓冲液，$NH_2OH \cdot HCl$，直接滴定，酒红→蓝
	DCTA	铬黑T	pH10.0氨性溶液中加过量DCTA，Mg^{2+}回滴至蓝→红
Nb^{5+}	NTA	红紫酸铵	pH5.6，过量NTA，用铜盐回滴，紫→黄
Ni^{2+}	ANDA	红紫酸铵	pH=7～7.5，氨缓冲液，直接滴定，黄→蓝紫
	ANDA	红紫酸铵	pH=7～8，氨缓冲液，过量ANDA，用铜盐回滴，紫→黄
	CyDTA	铁(Ⅲ)-水杨酸	pH=3～5，直接滴定，紫→无色
	CyDTA	铬黑T	pH=8～10，氨缓冲液，过量CyDTA，用镁盐回滴，蓝→红
	CyDTA	PAN	pH=5～5.5，乙酸盐缓冲液，甲醇，(80～90)℃，过量CyDTA，用铜盐回滴，黄→红
	EGTA	红紫酸铵	pH10，氨缓冲液，直接滴定，黄→紫或红紫
	NTA	红紫酸铵	pH8.2～10.1，氨缓冲液，直接滴定，黄→红紫
Pb^{2+}	CyDTA	铬黑T	pH10，酒石酸，氨缓冲液，直接滴定，紫→绿蓝
	CyDTA	铁(Ⅲ)-水杨酸	pH=3～5，直接滴定，紫→无色
	MEDTA	铬黑T	pH10，酒石酸，氨缓冲液，直接滴定，紫→绿蓝
	NTA	铬黑T	(1) pH10.2，酒石酸，氨缓冲液，直接滴定，紫→绿蓝 (2) pH10.2，酒石酸，氨缓冲液，过量NTA，用镉盐回滴，蓝→红 (3) pH10.2，酒石酸，氨缓冲液，加Zn-NTA，释放的Zn^{2+}，NTA滴定，红→蓝
Re^{3+}①和Y^{3+}	DTPA	Cu-PAN	pH=3～5，乙酸盐缓冲液，60℃直接滴定，红→黄
		PAN	pH=4～10，乙酸盐或氨缓冲液，甲醇，过量DTPA，用铜盐回滴，黄→红棕
Sc^{3+}	NTA	红紫酸铵	pH7，直接滴定，黄→红
Sr^{2+}			见“Ba^{2+}和Sr^{2+}”
Th^{4+}	ANDA	邻苯二酚紫	pH=2～3，硝酸，(60～70)℃，直接滴定，红→黄
	CyDTA	钙黄绿素	pH4，CyDTA，煮沸10min，冷却，调pH4.6，用铜盐回滴过量CyDTA，紫外荧光熄灭
Ti^{4+}	CyDTA	铬黑T	pH=6.5～7，吡啶，过量CyDTA，用锌盐回滴，蓝→黄
Ti(Ⅳ)-过氧化物	CyDTA	PAN	pH=5～5.5，H_2O_2，(70～90)℃，过量，CyDTA，用铜盐回滴，黄→红紫
	CyDTA	邻苯二酚紫	pH=5.5～6，H_2O_2，吡啶+乙酸盐，过量CyTDA，用锌盐回滴，蓝→紫
Y^{3+}			见“Re^{3+}和Y^{3+}”
Zn^{2+}	CyDTA	铁(Ⅲ)-水杨酸	pH=3～5，直接滴定，紫→无
	MEDTA	铬黑T	pH10，氨缓冲液，直接滴定，红→蓝
	NTA	红紫酸铵	pH9.1，氨缓冲液，直接滴定，黄→红紫
	teren	铬蓝黑R或铬黑T	pH7.8，TEA缓冲液，直接滴定，蓝→红
	teren	锌试剂	pH9.5，氨缓冲液，直接滴定，蓝→橙黄
	trien	锌试剂	pH7.8(TEA缓冲液)或pH9.5(氨缓冲液)直接滴定，蓝→黄
Zr^{4+}	CyDTA	PAN	pH=5～5.5，乙酸盐缓冲液，(80～90)℃，过量CyDTA，用铜盐回滴，黄→红

① 若是Ce^{3+}的滴定需加抗坏血酸。

三、其他络合滴定测定法

表12-18所列举的是除氨羧络合滴定以外的几种比较有效的络合滴定方法。

表 12-18 其他络合滴定测定法

测定物质	滴定剂	形成的络合物和 pK	指示剂	测定范围和灵敏度	方法摘要
Br^-	H_2SO_4 0.005mol·L^{-1}	Hg(CN)Br	甲基红-亚甲蓝	(0.5～6)mg	见 Cl^- 测定第一个方法。有机溴，燃烧后测定
	$Hg(ClO_4)_2$ 0.005mol·L^{-1}	$HgBr_2$	二苯氨基脲(0.1%乙醇溶液)	(2～4)mg±(0.5～1.0)%	见 Cl^- 测定，第二个方法
	$Hg(NO_3)_2$ 0.05mol·L^{-1}	$HgBr_2$	二苯氨基脲(95%酒精饱和溶液)	(16～120)mg±1%	溶液约含 0.2mol·L^{-1} HNO_3，近终点时加 0.1ml 指示剂，滴到紫色第一次出现
	$Hg(NO_3)_2$ (0.005～0.05) mol·L^{-1}	$HgBr_2$	KIO_3(7.5%水溶液)	(3～120)mg	见 Cl^- 测定第四个方法
	$Hg(NO_3)_2$ (0.01～0.5) mol·L^{-1}	$HgBr_2$	$Na_2[Fe(CN)_5NO]\cdot 2H_2O$(10%水溶液)	(1～40)mg	见 Cl^- 测定第五个方法。本法不适宜测定混合物中总卤化物
CN^-	$AgNO_3$ 0.01mol·L^{-1}	$[Ag(CN)_2]^-$ pK21	二甲氨基亚苄基罗丹宁(30%丙酮溶液)	(0.5～20)mg	碱性溶液，黄→红。试剂稳定两周，少量 CN^- 的测定需校正空白
	$AgNO_3$ 0.02mol·L^{-1}	$[Ag(CN)_2]^-$	固体 KI	(2～20)mg±(0.1～0.5)%	每 10ml 试液加(0.5～0.8)ml 浓氨水、0.02g KI。氨用量太少，终点提前，用量太多终点推迟。滴定慢，搅拌激烈，直到混浊产生
	$Hg(NO_3)_2$ (0.001～0.1) mol·L^{-1}	$Hg(CN)_2$	硫代米氏酮[4,4′-双(二甲氨基)二苯甲硫酮，0.1%丙酮溶液]	(0.1～20)mg	乙酸钠缓冲液，微橙→蓝，Cl^- 不干扰
	$NiSO_4$ (0.005～0.5) mol·L^{-1}	$[Ni(CN)_4]^-$ pK27	红紫酸铵(1% NaCl 细粉)	(0.2～200)mg，对大于 2mg CN^- 的为±0.5%	每 10ml 试液加 0.3ml 氨水，再加指示剂粉末到溶液呈明鲜紫色，滴定到紫→亮橙黄，滴定要快，以免 HCN 损失。Ag^+、Ca^{2+}、Co^{2+}、Cu^{2+}、$[Fe(CN)_6]^{3-}$ 和 Ni^{2+} 干扰，卤素，假卤素、CO_3^{2-}(如 CN^-，SCN^- 等) $C_2O_4^{2-}$、$Cr_2O_7^-$、$[Fe(CN)_6]^{4-}$ 和 PO_4^{3-} 不干扰
SCN^-	$Hg(NO_3)_2$ 0.05mol·L^{-1}	$Hg(SCN)_2$ pK19.7	二苯氨基脲(乙醇饱和溶液)	(11～75)mg，±0.1mg	弱酸性，滴至稳定淡红紫色。Cd^{2+}、Co^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{3+}、Ni^{2+} 和 Pb^{2+} 干扰
	Hg-EDTA 0.01mol·L^{-1}	$[HgEDTA\,SCN]^{3-}$	Hg(Ⅱ)-甲基百里酚蓝	(0.28～4.2)mg	pH＝6.3～6.6，磷酸缓冲液，S^{2-}、CN^-、Br^-、I^-、Co^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{2+}、Ni^{2+}、Cu^{2+}、Mn^{2+}、Bi^{3+}、Ca^{2+}、Mg^{2+} 和 Fe^{3+} 干扰，但可用离子交换法消除
Cl^-	H_2SO_4 0.005 mol·L^{-1}	HgCNCl	甲基红-亚甲蓝	(0.5～3)mg，±0.7%	指示剂，0.01mol·L^{-1} 酸或碱准确中和，加 10ml 准确中和过的饱和 HgCNOH 溶液，滴定释放的 OH^-，直至与前面一样颜色。有机氯可先燃烧后测定
	$Hg(ClO_4)_2$ 0.005mol·L^{-1}	$HgCl_2$ pK14	二苯氨基脲(0.1%酒精溶液)	(0.01～1.5)mg，±0.3%	5ml 试液加 2 滴 0.1%溴酚蓝，稀硝酸中和至淡黄。加 0.5mg 0.1mol·L^{-1} HNO_3，100ml 乙醇，0.5ml 指示剂，滴至第一个稳定紫色，F^-，PO_4^{3-} 干扰，SO_4^{2-} 延迟终点
	$Hg(NO_3)_2$ (0.005～0.05) mol·L^{-1}	$HgCl_2$	二苯氨基脲(0.5g 二苯氨基脲＋0.05g 溴酚蓝溶于 100ml 95%乙醇中)	(0.01～50)mg (±0.2～1.0)%	试液用稀氨水或稀硝酸中和至指示剂由蓝刚呈淡黄色，每 100ml 溶液加 1ml 0.05mol·L^{-1} 硝酸，滴至第一个稳定淡红紫色。重金属影响指示剂显色。10μg·ml^{-1} Fe^{3+} 或 CrO_4^{2-} 使滴定失败。滴定的最适宜，pH＝3～3.5，pH 高，终点提前，pH 低，终点推迟。可作水的分析

续表

测定物质	滴定剂	形成的络合物和 pK	指示剂	测定范围和灵敏度	方法摘要
Cl^-	$Hg(NO_3)_2$ (0.005～0.05) $mol \cdot L^{-1}$	$HgCl_2$	KIO_3 (7.5%水溶液)	(1.5～6.0)mg	试液中和到酚酞变色，加(3～5)ml硝酸，(3～5)ml 指示剂，滴到乳色出现。AsO_3^{3-}、Ba^{2+}、Bi^{3+}、Pb^{2+}和Sb^{3+}干扰
	$Hg(NO_3)_2$ (0.01～0.05) $mol \cdot L^{-1}$	$HgCl_2$	$Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ (10%水溶液)	(1～20)mg	每100ml试液加1ml硝酸，1ml指示剂，若不清则过滤，滴至稳定乳白色出现，Co^{2+}、Cu^{2+}、Ni^{2+}和Zn^{2+}干扰

四、络合滴定法的应用

表 12-19　络合滴定法的应用

被测元素或化合物	试样	滴定方法	文献
Al 或 Al_2O_3	铸钢	pH=5～6，XO 指示剂，Zn^{2+}滴定过量 EDTA	[3]
	铝硅中间合金	pH=5～6，XO 指示剂，Zn^{2+}滴定过量 EDTA，F^-置换	[4]
	锰矿，焊药	pH=5～6，XO 指示剂，Zn^{2+}滴定过量 EDTA，NaF 置换	[5]
	Si_3N_4-SiC 制品	Ni 坩埚熔样，DDTC 萃取，F^-置换，XO 指示，Zn^{2+}滴定 EDTA	[6]
	碱式碳酸铝钠	pH=5～6，XO 指示剂，加入过量 EDTA，用 Zn^{2+}回滴	[7]
	新药 Rolaids	pH=5～6，XO 指示剂，加入过量 EDTA，$ZnSO_4$ 回滴	[8]
	铬矿渣和掺有铬矿渣水泥	PAN 指示剂，过量 EDTA 用 $CuSO_4$ 回滴	[9]
	硅酸盐	试样 A，B 两份，A 份中加入丙二酸掩蔽 Al，B 份不加，而两份各加入过量 DCTA，pH5.5，XO 指示剂，用 Zn^{2+}标准液滴定剩余 DCTA，减差法求得 Al 量	[10]
	高钒矿石	强碱介质中，以 $BaCl_2$ 沉淀除去 V，与 Al 分离后，pH6 时 F^-置换法测定 Al，XO 指示剂，Zn^{2+}回滴 EDTA	[11]
	高钛渣	加 Fe(Ⅲ)，在强碱中沉淀分离 Ti，苦杏仁酸掩蔽残余 Ti，F^-置换法测 Al，pH=3.5～4，PAN 指示 $CuSO_4$ 标准液回滴	[12]
	锰铝钛合金	pH=6.5～7.2，以 Cu-PAN-Phen 三元络合物指示，F^-置换法测 Al，以 Cu^{2+}，Zn^{2+}混合标准液返滴 EDTA	[13]
	高氟高锰渣	$HClO_4$，$KClO_4$ 分别除 F^-，Mn^{2+}后，酒石酸+TEA 掩蔽下测 $Ca^{2+}+Mg^{2+}$，苦杏仁酸-TEA 掩蔽下测 Ca^{2+}后，F^-置换法测 Al，pH4.5，PAN 指示剂，$CuSO_4$ 回滴	[14]
	耐火材料、硅酸盐等	测 Fe^{3+}，Ti^{4+}后，加入过量 EDTA，调 pH=3～4，加热(50～60)℃，百里酚蓝指示，加热近沸、冷却 $Bi(NO_3)_3$ 回滴稍过量，再用 EDTA 滴定至终点(亮绿色)	[15]
	铝硅酸盐	pH5.3，(60～70)℃，F^-置换法测 Al	[16]
	聚合氯化铝	pH=5.2～5.7 时，加入过量 EDTA，XO 指示剂，用 $Zn(NO_3)_2$ 标准液回滴剩余 EDTA	[17]
	铝粉浆	在偏酸性条件下，Al^{3+}与 EDTA 共煮沸 5min，冷却，NaF 置换出 EDTA，XO 指示剂，Zn^{2+}标准液回滴	[18]
	多金属矿石，合金钢	pH6 以上，5-Br-PADAP 指示，TTHA 滴定剂，过量的 TTHA 用 Zn^{2+}标准液回滴	[19]
	铜合金	试样经 HCl，H_2O_2 分解后，加 $HClO_4$ 冒烟 5min，使 Sn 成偏锡酸沉淀而分离，加过量 EDTA，PAN 指示，Zn^{2+}标准液回滴	[20]
Ba	油田地层水	EBT 指示，在 pH10 时，EDTA 滴定 Ca^{2+}，Mg^{2+}，Sr^{2+}，Ba^{2+}总量，在 pH=3～4，用过量$(NH_4)_2SO_4$ 沉淀 Ba^{2+}，Sr^{2+}，再用 EDTA 滴定，得 Ba(Sr)量	[21]
	立德粉，$BaCO_3$，$BaCl_2$，$BaSO_4$ 等	pH10，TPC-EBT-MR 混合指示剂，EDTA 滴定至呈蓝绿色，HCl 酸化，H_2SO_4 释放剂，用 Mg^{2+}滴定至红紫色	[22]

续表

被测元素或化合物	试　　样	滴　定　方　法	文　献
Ba	天青石	pH10，ZnY 存在下，EBT 指示，EDTA 滴定总量，后加定量 $MgCl_2$-$K_2Cr_2O_7$ 与 BaY 作用后，补加指示剂，EDTA 滴定过量的 Mg^{2+}，计算 Ba 量	[23]
	含铅矿石	pH4，EDTA 存在下，沉淀 $BaSO_4$，溶于 EDTA，pH10.5 EBT 指示，Mg^{2+} 标准液返滴	[24]
Ca	分子筛	pH12，EDTA 滴定至蓝色（过量约 5ml），以 Ca^{2+} 标准液滴定至红色，再以 EDTA 滴定至蓝色	[25]
	萤石	无机酸与硼酸分解，生成 $Ca(BF_4)_2$ 和 Ca^{2+}，EBT 指示，pH10，EDTA 滴定	[26]
	铅钙合金	以氯化铅形式和铜试剂沉淀分离共存离子后，pH12，钙指示剂，EDTA 滴定至蓝绿色止	[27]
	菱镁矿、白云矿	加达旦黄，甘油使 Mg^{2+} 生成色淀，pH12，百里酚酞钙黄绿素指示，EDTA 滴定 Ca^{2+}	[28]
	矿石	pH13，GBHA 指示，EGTA 滴定 Ca^{2+}	[29]
	铁烧结矿	三乙醇胺＋L-半胱氨酸联合掩蔽，pH212，Ca 指示剂，EDTA 滴定	[30]
	水（硬度）	用 EBT 指示，EDTA 滴定剂，在测定总碱度的水样中接着用 EDTA 滴定总硬度，除去 HCO_3^- 干扰终点	[31]
	含锶复合合金		[32]
	水泥中火山灰质混合材料	甲基百里香酚蓝指示，KF 掩蔽可溶性 Si，EDTA 滴定	[33]
	含大量锰铁炉渣	用 $K_4[Fe(CN)_6]$ 沉淀 Fe^{3+}、Mn^{2+}，用 TEA 掩蔽 Al^{3+}，EBT 指示剂，EDTA 滴定	[34]
	含硅白云石	用 HF 作解聚剂，使偏硅酸转化为氟化硅，EBT 指示，EDTA 滴定	[35]
	无蛋白血滤纸	加三氯乙酸，使蛋白结合钙，充分游离，以钙红指示，EDTA 滴定	[36]
	珍珠母	用钙黄素指示，EDTA 滴定	[37]
	水泥黑料	用 $HClO_4$ 湿式灰化脱炭，用 HCl 溶，pH10，钙指示，EDTA 滴定	[38]
	软质 $MgCO_3$	pH10，XO-TPB-MTB 指示，EGTA 滴定	[39]
Cd	白金	pH5.5，XO 指示，EDTA 滴定至黄色，加入 β-DTCPA 解蔽 CaY，用 Zn^{2+} 滴定解蔽出的 EDTA	[40]
Co	硬脂酸钴	pH5.5，XO 指示，加过量 EDTA，Zn^{2+} 标准液回滴	[41]
Cu	银合金	DBC-偶氮胂指示，EDTA 滴定	[42]
	金铜、金镍合金	pH6，加过量 EDTA，$La(NO_3)_2$ 返滴	[43]
	合金，矿石	pH5.5，XO 指示，过量 EDTA，Zn^{2+} 回滴，以 TCA 或 DTCPA 置换，再以 Zn^{2+} 滴定	[44]
	钯精矿	Pb^{2+} 回滴过量 EDTA，pH＝4.5～5.5，硫脲置换 PdY，Pb^{2+} 回滴，再加 V_C＋Phen 置换 CuY，Pb^{2+} 回滴	[45]
	多种物料	pH＝4～8，二苯卡巴腙指示，与 Cu^{2+} 生成沉淀，溶于丙酮＋硝酸溶液（10＋1），EDTA 直接滴定	[46]
	黄铜，铜铅锌矿	pH＝5～6，XO Phen 指示，EDTA 滴定 Cu＋Zn，硫脲置换出 CuY 中 EDTA，Pb^{2+} 回滴	[47]
Fe	钒钛高炉渣	用 I_2-C_2H_5OH 浸溶分离，调 pH＝2.0±0.2，磺酸水杨酸指示，EDTA 滴定	[48]
	铁矿石	pH2，ECR-CTMAB-Fe(Ⅲ)三元络合物指示加热 60℃，用 EDTA 滴定	[49]
	赤铁矿等	pH＝2.7～2.85，BPHA 指示，EDTA 滴定	[50]
Hg	矿物	pH＝7.5～14，用 DDTC 滴定 Hg，以 DDTC-Cu/$CHCl_3$ 指示。过量 DDTC 与 Cu^{2+} 生成有色物被 $CHCl_3$ 萃取显色为止	[51]

续表

被测元素或化合物	试　　样	滴　定　方　法	文　献
La	稀土合金	(60～100)目强酸性阳离子交换树脂,用氨三乙酸洗脱以 Ce 为代表的其他稀土元素,再用 NH_4Ac 洗脱 La,用二甲酚橙为指示剂,加过量 EDTA,用 Zn^{2+}滴定至浅玫瑰红(不记读数),加 NH_4F 置换,继续用 Zn^{2+}滴定至玫瑰红	[52]
Mg	出口 $MgCO_3$	用 $H_2C_2O_4$ 分离 Ca^{2+},EBT 指示,pH10,EDTA 滴定	[53]
	铝合金	酒石酸,三乙醇胺,乙二胺,Phen 联合掩蔽基体元素和共同元素,pH10,EBT 指示,EDTA 直接滴定 Mg^{2+}	[54]
	铝合金	用 Ba-EGTA 掩蔽 Ca^{2+},CyDTA 滴定,酸性铬蓝 K+萘酚绿 B 指示	[55]
	硅酸盐矿石	用大量$(NH_4)_2C_2O_4$ 沉淀 Ca^{2+}后,SDS-CCl_4 覆盖,以甲基百里酚蓝指示,EDTA 滴定	[56]
	合金	$HCl+H_2O_2$ 分解试样,$Na_2S_2O_3$ 使 Cu^{2+}沉淀为 CuS,加 NaOH、酒石酸、三乙醇胺生成 $Mg(OH)_2$↓一次性过滤,用 HCl(1+5)溶解 MgOH,pH10,EBT 指示,EDTA 滴定	[57]
Mo	钼铁及矿石	硫脲掩蔽 Cu^{2+},F^-掩蔽 Al^{3+},加过量 EDTA,XO 指示,Pb^{2+}标准液回滴	[58]
	钼精矿	pH2,加过量 EDTA,加盐酸羟胺,加热,冷却,半二甲酚橙指示,$Bi(NO_3)_3$标准液回滴	[59]
	钨钼合金	同上,羟胺-EDTA 法	[60]
Ni	合金钢	在吐温-80 存在下,Cu-PAN 指示	[61]
	硬脂酸镍	pH5.5,XO 指示,加过量 EDTA,Zn^{2+}回滴	[62]
	废催化剂	pH=10～11,用 $Na_2P_2O_7$ 掩蔽 Fe^{3+}、Al^{3+},紫脲酸铵指示,EDTA 滴定	[63]
	铁钛记忆合金	pH5.7,5-Br-PADAP 指示,过量 DCTA 络合 Ni,Cu^{2+}返滴定,终点由黄→紫红色	[64]
	镍铬钢	三乙醇胺,KOH 掩蔽剂,偶氮胂Ⅲ指示,1%碱度下过量 EDTA,以 Ca^{2+}盐回滴	[65]
	$1J_{79}$, Ni_{80} Nb_7, $1J_{50}$, $4J_{50}$,$4J_{42}$,$4J_{36}$合金	试样用 HNO_3 热溶,加 H_2SO_4 加热,冒烟→冷却,水溶,加 NH_4F 煮沸,加 EDTA,调 pH5.5,指示剂 5-Br-PADAP,用 Cu^{2+}标回滴,终点由黄→紫红色	[66]
P	磷矿石	用过量 Bi^{3+}与 PO_4^{3-} 生成沉淀,SDS-CCl_4 覆盖,XO 指示,EDTA 滴定剩余 Bi^{3+}	[67]
Pb	柠檬酸盐全光亮镀锡铅合金溶液	用 H_2SO_4 使 Pb^{2+}沉淀,溶解,用 EDTA 滴定,XO 指示,pH=5～6	[68]
	聚氯乙烯热稳定剂铅钡复合盐金属	pH5.5,XO 指示,EDTA 滴定 Pb^{2+};pH10,加过量 EDTA,EBT 指示,$MgSO_4$ 回滴	[69]
	锡青铜	pH10,KB+达旦黄-Mg^{2+}指示,EDTA 滴定	[70]
	合金	EDTA 络合全部金属离子后,用 H_2SO_4、Ba^{2+}沉淀 Pb^{2+},定量放出 EDTA,XO 指示,Zn^{2+}返滴定	[71]
	高温超导体	pH1.5,邻苯二酚紫指示剂,EDTA 滴定至蓝色→黄色,计 Bi 量,再调 pH5.4,二甲酚橙指示剂,EDTA 滴定至紫红色→纯黄计 Pb 量	[72]
Pd	钯镍合金	pH5,XO 指示,EDTA 滴定剂,KSCN 作释放剂测定 Pd(pH6,乙酰丙酮掩蔽,测 Ni)	[73]
	钯稀土合金	pH=5～5.5,加过量 EDTA,XO 指示,Pb^{2+}回滴至终点,然后加硫脲分解 Pd-EDTA,再用 Pb^{2+}滴定放出的 EDTA	[74]
	催化剂	灼热除碳,加过量 EDTA,pH=1.6～2.0,XO 指示,Bi^{3+}返滴定	[75]
Pt	酸性镀铂液	pH=5～6,XO 指示,EDTA 滴定	[76]
Re	Y-Al 合金	用 HF 沉淀 Re,溶解,XO-溴甲酚绿指示,用 EDTA 滴定	[77]
	离子型稀土矿	pH5.4,XO 指示,在磺基水杨酸和乙酰丙酮存在下,EDTA 滴定	[78]
	Re-Mo-V-Si 体系	用萃取分离 Re,以过量 DTPA 络合 Re,锌试剂指示,Zn^{2+}返滴定	[79]

续表

被测元素或化合物	试　　样	滴　定　方　法	文　献
Re	离子吸附型稀土	pH5.5,溴(氯)偶氮胂指示,EDTA 滴至绿→亮黄	[80]
	稀土氧化物	pH7,偶氮胂 M 指示,EDTA 滴定,测稀土总量	[81]
	稀土镁合金	pH5,PAN 指示,加入过量 EDTA,F^- 及 H_3BO_3 置换,Cu^{2+} 返滴,测 Re	[82]
S	硫化物	pH5.5,PAN 指示,$Cu(Ac)_2$ 测定剂,EDTA 滴定 Cu^{2+},间接测得 S 量	[83]
Sc		pH=1.8～2.6,XO 指示,EDTA 滴定	[84]
Sn(Ⅳ) Sn(Ⅱ)	锡基与铅基合金	pH=5～6,XO 指示,EDTA 滴定	[85]
	合金	pH=5～6,XO 指示,Pb^{2+} 回滴过量的 EDTA 后,酒石酸或柠檬酸置换,再以 Pb^{2+} 滴定	[86]
	合金、矿石	pH5,XO 指示。A,B 试液两份,A 份加过量 EDTA,Pb^{2+} 滴定过量的 EDTA 测总量;B 份加苦杏仁酸掩蔽 Sn,按上述方法测分量,两者之差为 Sn 量	[87]
	铌基合金	pH=5～5.5,XO 指示,加过量 EDTA,Pb^{2+} 返滴定	[88]
	铅锡合金镀液	F^- 置换法测得 Sn 总量,加酒石酸掩蔽 Sn(Ⅳ),于 pH=5～6,以对苯二酚稳定 Sn(Ⅱ),酒石酸掩蔽 Sn(Ⅳ),F^- 置换法测得 Sn(Ⅱ),两次之差为 Sn(Ⅳ)量	[89]
	锡锌合金镀液	pH=5～6,XO 指示,以 F^- 置换 SnY,Pb^{2+} 返滴定 EDTA	[90]
	伍德合金	pH=5～6,F^- 置换,XO 指示,Pb^{2+} 回滴 EDTA	[91]
SO_4^{2-}	饮用水	pH=3.5～4,钍试剂-溴酚蓝指示,EDTA 滴定	[92]
Sr	金属锶	加少量盐酸羟胺,酸性铬蓝 K-萘酚绿 B-KCl 指示,EDTA 滴定	[93]
Th	矿石	pH=2.0～2.2,XO 指示,EDTA 滴定	[94]
	矿石	pH3.5,HCl-KCl 溶液中,偶氮胂 M 指示,EDTA 滴定至蓝紫色	[95]
	独居石	pH2.0,SPADNS 指示,HEDTA 滴定	[96]
Ti	硼化钛	pH=0.8～1.2,XO 指示,加过量 EDTA,用 Bi^{3+} 滴定至红色,加酒石酸钠掩蔽 Ti,加热,冷却,再用 Bi^{3+} 滴至红色	[97]
	钛汞合金	pH2,EDTA 络合后,于 pH4.5,用苦杏仁酸释出 EDTA,PAN 指示,Zn^{2+} 返滴定	[98]
Tl	半导体材料	用 Br_2 氧化至三价,PAN 指示,EDTA 滴定	[99]
W	钽钨合金	$HF-HNO_3$ 分解,使 Ta 沉淀与 W 分离,加过量 Pb^{2+} 生成 $PbWO_4$ 沉淀,EDTA 滴定过剩 Pb^{2+}	[100]
	钨矿石	以过量 $Pb(Ac)_2$ 沉淀产生 $PbWO_4$,XO 指示,pH6.8,EDTA 滴定过剩的 Pb^{2+}	[101]
Zn	硫铁矿	pH12,PAN 指示,EDTA 滴定	[102]
	锌粉	在氨性溶液中,加 Na_2SO_4、聚乙烯醇,XO 指示,EDTA 滴定	[103]
	金矿	pH5.5,5-Br-PADAP 指示剂,加抗坏血酸+硫脲掩蔽 Cu,EDTA 滴定 Zn,终点黄色,计 Zn 量,后加 H_2O_2,用 EDTA 连续滴定至亮黄色,计 Cu 量	[104]
	磷化溶液	pH=5.5～6.8,Cu-PAN 指示,EDTA 滴定	[105]
	润滑油	pH5.5,XO 指示,EDTA 滴定	[106]
	铸铝合金	NaOH 溶解,SSA,TEA 掩蔽,pH10,EBT 指示,EDTA 滴定	[107]
	铅锌矿	乙二胺,K_2SO_4 使 Pb、Fe、Ti 等沉淀,硫脲、NH_4F 掩蔽 Cu、Al,XO 指示,EDTA 滴定	[108]
Zr	金锆合金	1mol HCl 中,盐酸羟胺还原 Au 后,XO 指示,EDTA 滴定至黄色	[109]
	矿石	以 NH_4F 与 Zr 络合,$AlCl_3$ 络合过量的 F^-,在 $0.3mol \cdot L^{-1}$ HCl 介质中,抑制 Zr 水解聚合。XO 指示,EDTA 直接滴定至黄色	[110]
重稀土	稀土混合	pH6.2,XO 或 MTB 指示,EDTA 滴定,测得 Tb、Dy、Ho、Er、Yb	[111]
氮三乙酸	脱硫液	pH1.5,XO 指示。加过量 $Bi(NO_3)_3$ 与氮三乙酸络合,过量的 $Bi(NO_3)_3$,用 EDTA 滴定	[112]

续表

被测元素或化合物	试　　样	滴　定　方　法	文　献
甘油三脂	食品	EBT 甲醇液指示，加过量 $Bi(NO_3)_3$，过剩 Bi^{3+}，用 EDTA 滴定	[113]
三聚磷酸钠	三聚磷酸钠试样	国产 717 阳离子交换树脂分离三聚磷酸钠及杂质，分离后的三聚磷酸钠经酸解，用 Mg^{2+} 将之沉淀为磷酸铵镁，过量 Mg^{2+}，用EDTA滴定，pH=10±0.1，萘酚绿 B+酸性铬蓝 K-达旦黄混合指示	[114]
	洗衣粉	洗衣粉加 HNO_3，使各磷酸盐转化为 H_3PO_4，加过量 Mg^{2+}，生成 $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$，剩余 Mg^{2+}，以铬黑 T 指示，EDTA 滴定	[115]

参 考 文 献

1 陈永兆．络合滴定．北京：科学出版社，1986：121～146
2 П А СПЩЗЫН. ЦР. ЖАХ，1971；26：2121
3 陈友善．四川冶金，1987；(2)：83
4 汤大喜．湖南有色金属，1987；(5)：57
5 刘雪美，谭砂砾．分析试验室，1987；6(7)：60
6 李懋良．耐火材料，1988；22(1)：58
7 张秀琨，于如椴．化学世界，1989；30(1)：524
8 张秀琨，于如椴．理化检验(化)，1989；25(6)：383
9 陆英，杨惠君．水泥，1989；(5)：31
10 陈永兆等．高等学校化学学报．1984，5(1)：51；中山大学学报，1983，(4)：10
11 许国顺等．冶金分析，1983；3(5)：308
12 司马柳如．理化检验(化)，1983；19(6)：39
13 劳光启等．冶金分析，1984；4(1)：11
14 司马柳如等．冶金分析，1983；3(5)：317
15 林炳熹．冶金分析，1983；3(5)：311
16 S Dasgupta et al. Analyst，1984；109(1)：9
17 刘丕旺．无机盐工业，1986；(4)：27
18 王才林．涂料工业，1986；(2)：46
19 刘锦昌．理化检验(化)，1987；23(1)：36
20 薛光．分析化学，1988；16(3)：246
21 东苗叶．油田化学，1985；5(4)：301
22 王献科．冶金分析，1988；8(4)：50
23 刘良书等．理化检验(化)，1984；20(6)：31
24 张玉清．分析试验室，1982；1(1)：47
25 隋学用．理化检验(化)，1984；20(4)：30
26 V M Bhuchar et al. Indian J. Techhol. ，1982；20(7)：283；**CA. 1997，155527d**
27 黄豪泉．理化检验(化)，1983；19(4)：29
28 S Dasgupta et al. Trans. Indian Ceram Soc. ，1982；4(1)：14；**CA. 1998，190834u**
29 潘有鹏等．理化检验(化)，1982；18(4)：30
30 郝伟东，李小梅．理化检验(化)，1986；22(5)：310
31 司建安．中国环境监测，1989；5(4)：封三
32 刘道平，杨少兰等．理化检验(化)，1988；24(5)：274
33 崔雨江．水泥．1988；(12)：29
34 鄢传徽．冶金分析，1988；8(6)：48
35 王殿生，朱南屏．地质实验室，1988；4(6)：369
36 尹济群，陈宝泉等．临床检验杂志，1988；6(2)：89
37 李轩贞，刘文华等．中国中药杂志，1988；14(7)：37
38 周伯劲，段炳等．水泥，1989；(1)：47
39 韩玉芝．山西化工，1989；4(1)：45
40 谭忠印，蔡起华．分析化学，1988；16(8)：754
41 吴雪洁．化学世界，1989；30(6)：264
42 朱利亚，吴瑞林．第二届贵金属分析会议论文集，1988；12(9)
43 吴瑞林，洪英．稀有金属材料与工程，1988；(5)：37
44 S Raoot et al. Indian J. Technol. ，1983；21(1)：39；CA. 1999，47190w

45 王献科．稀有金属，1983；7(4)：46
46 王承宪等．分析化学，1984；12(5)：366
47 朱晓华．分析试验室，1983；2(1)：61
48 雷清如，杨集．重庆大学学报，1988；11(5)：24
49 吴贤仪等．分析试验室，1983；26(4)：51
50 Ram Parkash et al. Acta Sienc. Indian[Ser.]Chem. ，1982；8(4)：218；CA. 1998，154555v
51 梁镇宗，归俊等．冶金分析，1988；8(6)：85
52 冯瑞珍．冶金分析，1990；10(6)：23
53 徐邯英．天津化工，1988；(3)：64
54 姚雪有．理化检验(化)，1988；(2)：54
55 王毓岳．冶金分析，1988；8(2)：54
56 杨汉，刘永松．分析试验室，1988，7(8)：61
57 胡元听．分析试验室，1983；2(5)：57
58 承瑞芳．江苏冶金，1989；(2)：57
59 詹竹仁等．分析化学，1983；11(2)：922
60 常桂琴等．分析试验室，1983；2(1)：24
61 张统，徐丁林．理化检验(化)，1989；25(1)：24
62 吴雪洁．化学世界，1989；30(6)：264
63 胡国强，孙斌．环境科学与技术，1989；(4)：14
64 金伟．分析试验室，1989；8(5)：61
65 王嘉增．冶金分析，1983；3(3)：153
66 金伟．冶金分析，1993；13(3)：54
67 杨汉，刘有松．岩矿测试，1988；7(4)：29
68 唐日芳．电镀与精饰，1988；11(1)：42
69 张天增，张奇等．河南化工，1988；(1)：55
70 沈福祥等．分析试验室，1984；3(3)：64
71 易京扬等．理化检验(化)，1983；19(3)：34
72 汤宝珍，樊永年，范尚立．冶金分析，1992；12(4)：60
73 张明英．上海电镀，1987；(1)：43
74 殷学锋，黄仪成．理化检验(化)，1984；20(1)：48
75 A K Козьмцна. ц. др. хим-фарм，ие，1982；16(12)：1510；CA. 1989，82988p
76 张礼璁．电镀与精饰，1988；10(6)：46
77 刘毅．江西冶金，1988；8(4)：43
78 陈荣莲，庞伦等．济南大学学报，1989；(3)：57
79 张学勤，单永奎等．哈尔滨师范大学学报(自)，1989；5(11)：50
80 罗斌，张晓梅．湖南有色金属，1989；5(3)：44
81 雷友国等．理化检验(化)，1984；20(2)：2
82 王献科．分析试验室，1983；2(5)：56
83 马秀卿，宣春生等．山西化工，1988；(1)：27
84 陈玉莉，郭公毅等．自然杂志，1988；11(9)：711
85 王淑轩，朱末等．浙江冶金，1989；(1)：62
86 K N Raoot et al，Talanta. ，1984；31(6)：467
87 陈永兆．高等学校化学学报，1983；4(6)：709
88 榿崎祐悦ほか．分析化学(日)，1984；33(4)：T31
89 李永琦．理化检验(化)，1982；18(6)：41
90 黄文彬．理化检验(化)，1984；20(4)：52
91 许敬修．理化检验(化)，1982；18(1)：52
92 周齐贤，刘梅兰．河南大学学报(自)，1987；(2)：51
93 曾雅成，孙明英．地质实验室，1989；5(6)：340
94 陈达仁，周云波等．分析试验室，1988；7(9)：62
95 薛光．冶金分析，1984；4(3)：26
96 U C Maiwal et al. Mikrochim. Acta，1983；(3～4)：329
97 晋勇．冶金分析，1987；7(6)：59
98 唐德保．分析试验室，1983；2(5)：44
99 E A Баццров Азерб. хцм. ж，1982；(4)：84；CA. 1999，63410y
100 C B Елинсон ц. др жАх，1982；37(6)：1066
101 魏启宗．分析化学，1982；10(6)：363
102 张正芝．云南化工，1988；(3)：32
103 罗鸣凤．理化检验(化)，1988；24(2)：115

104 符连社,张晶玉等. 分析试验室,1994;13(4):44
105 缪金章. 理化检验(化),1988;24(6):339
106 梁鸿文等. 理化检验(化),1984;20(1):39
107 刁树凯. 冶金分析,1984;4(4):63
108 崔木森等. 理化检验(化),1983;19(5):52
109 吴瑞林. 理化检验(化),1984;20(2):26
110 刘锦昌. 分析试验室,1982;1(2):35
111 S Zrelinski et al. Ser. Chem. ,1982;43:33;CA. 1995,98351g
112 张淑媛. 分析化学,1989;17(11):1015
113 F Bosch Serrut,M F Zurragacorin et al. Analyst. ,1989;114(4):1455
114 邹远香,孙明刚. 无机盐工业,1989;(1):34
115 甘平平等. 日用化学工业,1991;(4):33

第十三章　非水滴定法

非水滴定是指用水以外的其他溶剂作滴定介质的一种容量分析法。由于滴定介质是有机溶剂，因此使非水滴定具有它自己的体系和特点。本章主要叙述有机溶剂、滴定剂、指示剂及其应用。

第一节　非水滴定的溶剂及参比电极

表 13-1 列出非水溶液滴定中常用的有机溶剂特性。按溶剂名称的笔画顺序排列。

表 13-1　非水滴定的溶剂特性[1]

编号	溶剂名称	分子式或结构式	M_r	沸点① θ/℃	冰点 θ/℃	介电常数 ε/F·m^{-1} (θ/℃)	离子积负对数	电导率 σ/s·m^{-1} (θ/℃)	偶极矩	密度 ρ/g·ml^{-1} (θ/℃)	体膨胀率 γ/ml·℃$^{-1}$ (θ/℃)	水在溶剂中的溶解度 φ/% (θ/℃)	与水共沸混合物共沸点 θ/℃ (溶剂含量 φ/%)
1	乙二胺	$NH_2(CH_2)_2NH_3$	80.10	117.0	11.0	14.2 (20)	13±1 −15.3	9×10^{-8} (25)	1.90	0.8977 (20)			118 (75～80)
2	乙二醇	CH_2OHCH_2OH	62.07	197.9	−12.6	37.7 (25)		1.16×10^{-6} (25)	2.28 (20℃)	1.10664 (30)	0.00064(20) 0.000566(25)		
3	乙醇	C_2H_5OH	46.08	78.3	−114.5	24.3 (25)	19.1	1.35×10^{-9} (25)	1.68	0.7851 (25)	0.00108 (20)		78.2 (96.0)
4	乙醇胺	$NH_2(CH_2)_2OH$	61.08	171.1	10.51		5.2			1.0117 (25)	0.0008038 (20)		
5	乙腈	CH_3CN	14.05	81.6	−45.7	37.5 (25)	26.5 28.5	$(5\sim9)\times10^{-8}$ (25)	3.37	0.7768 (25)			76.7 (84.1)
6	乙基溶纤剂	$C_2H_5OCH_2CH_2OH$	90.10	134.8	−70			1.8×10^{-6} (25)	2.08	0.9297 (20)			
7	乙酸乙酯	$CH_3COOCH_2CH_3$	88.10	77.1	−84.0	6.0 (25)		3.0×10^{-9} (25)	1.81	0.8946 (25)	0.00139 (20)	3.3 (25)	70.4 (91.5)

续表

编号	溶剂名称	分子式或结构式	M_r	沸点① θ/℃	冰点 θ/℃	介电常数 ε/F·m^{-1} (θ/℃)	离子积负对数	电导率 σ/s·m^{-1} (θ/℃)	偶极矩	密度 ρ/g·ml^{-1} (θ/℃)	体膨胀率 γ/ml·$℃^{-1}$ (θ/℃)	水在溶剂中的溶解度 φ/% (θ/℃)	与水共沸混合物共沸点 θ/℃ (溶剂含量 φ/%)
8	乙酸酐	$(CH_3CO)_2O$	102.09	140.0	−73.1	20.7 (25)	14.52	4.8×10^{-7} (25)	2.8	1.0691 (30)		2.7 (15)	
9	二乙基醚	$C_2H_5OC_2H_5$	74.04	34.5	−116.3	4.34 (20)		3.7×10^{-13} (25)	1.15	0.7078 (25)	0.00215 (20)	1.468 (25)	34.15 (98.74)
10	二甘醇	$CH_2OHCH_2OCH_2OH$	106.12	244.3	−10.4			0.58×10^{-6} (20)		1.1184 (20)			
11	二甲亚砜	$(CH_3)_2SO_2$	94.06	189	18.45	46.7 (25)	33.3 17.3	$<3\times10^{-8}$ (25)	4.3	1.100 (25)			
12	间二甲苯	$C_6H_4(CH_3)_2$	96.09	139.102	−47.892	2.374 (20)			0.37	0.8599 (25)			
13	二甲基甲酰胺	$HCON(CH_3)_2$	73.09	153.0	−61	30.7 (25)		1.83×10^{-6} (25)	3.82	0.9445 (25)			
14	二氧六环	CH_2—CH_2 / O O / CH_2—CH_2（环状）	88.10	101.3	11.8	2.21 (25)		2×10^{-15} (25)	0.45		0.00103 (20)		87.82 (82)
15	二氯乙烷	$C_2H_4Cl_2$	99.02	83.4		10.23 (25)							
16	二氯甲烷	CH_2Cl_2	85.0	39.95	−96.7	9.08 (20)		4.3×10^{-11} (25)	1.55	1.30777 (30)	0.00137 (20)		
17	环丁砜	CH_2—CH_2 / | >SO / CH_2—CH_2（环状）	120.11	285	28.86	43.3 (30)	很大	(4~6) $\times10^{-6}$ (28) $<2\times10^{-8}$ (25)	4.69	1.2615 (30)			
18	丁酮	$CH_3COCH_2CH_3$	76.09	79.5 (99.5%)	−87.3	18.51 (25)	25.5	1×10^{-7} (25)	2.747	0.79945 (25)	0.00076 (20)		73.4 (88.7)
19	三乙胺	$(C_2H_5)_3N$	101.06	89.35	−114.7	2.42 (25)			0.75 −0.79	0.73255 (15)	0.00126 (20)		

续表

编号	溶剂名称	分子式或结构式	M_r	沸点[1] θ/℃	冰点 θ/℃	介电常数 ε/F·m^{-1} (θ/℃)	离子积负对数	电导率 σ/s·m^{-1} (θ/℃)	偶极矩	密度 ρ/g·ml^{-1} (θ/℃)	体膨胀率 γ/ml·$℃^{-1}$ (θ/℃)	水在溶剂中的溶解度 φ/% (θ/℃)	与水共沸混合物共沸点 θ/℃ (溶剂含量 φ/%)
20	三氟乙酸	CF_3COOH	114.04	72.4	−15.3	39.5 (20)			2.28	1.4890 (20)			
21	正丁胺	$CH_3(CH_2)_3NH_2$	73.14	76.2	−50.5	5.3 (21)			1.40	0.7414 (20)			
22	正丁醇	$CH_3(CH_2)_3OH$	74.12	117.7	−89.5	17.1 (25)		9.12×10^{-9} (25)	1.68	0.8021 (30)	0.00095 (20)	20.5 (25)	92.7 (57.5)
23	正丙醇	$CH_3CH_2CH_2OH$	60.09	97.2	−126.2	20.1 (25)		9.17×10^{-9} (18)	1.66	0.7995 (25)	0.00107 (20)		87.7 (70.9)
24	丙二醇	$CH_3CH(OH)CH_2OH$	76.09	188.2		32.0 (20)			2.25	1.0328 (25)	0.00069 (20)		
25	丙三醇	$CH_2OHCHOHCH_2OH$	92.09	290.0	18.18	42.5 (25)		0.6×10^{-7} (25)	2.56	1.26134 (20)			
26	丙酮	CH_3COCH_3	58.09	56.2	−95.35	20.7 (25)	7.55	5.8×10^{-8} (25)	2.72	0.7851 (25)	0.00149 (20)		
27	丙酸	CH_3CH_2COOH	74.08	140.8	−20.83	3.44 (40)		$<1\times10^{-9}$ (25)	0.63 (22)	0.9880 (25)	0.00108 (20)		99.1 (17.8)
28	丙酸酐	$(CH_3CH_2CO)_2O$	130.14	167.0	−45.0	18.3 (16)				1.0057 (25)			
29	甲苯	$C_6H_5CH_3$	92.13	110.6	−95.0	2.4 (25)		1.4×10^{-14} (25)	0.39	0.8623 (25)	0.0011 (20)		84.1 (86.5)
30	4-甲基戊二酮	$(CH_3)_2CHCH_2COCH_3$	100.16	115.7	−83.5	13.11 (20)	>30			0.7961 (25)	0.00116 (20)	1.9 (25)	87.9 (75.7)
31	N-甲基吡咯烷酮	$CH_2—CH_2$ / $CH_2—CO$ >NCH_3 (环状)	99.05	204	−24.7		24.3						
32	甲基溶纤剂	$CH_3OCH_2CH_2OH$	76.09	124.4	−85.1	16.0 (30)		1.09×10^{-6} (20)	2.04	0.9596 (25)	0.00095 (20)		99.9 (22.2)

续表

编号	溶剂名称	分子式或结构式	M_r	沸点① θ/℃	冰点 θ/℃	介电常数 ε/F·m^{-1} (θ/℃)	离子积负对数	电导率 σ/s·m^{-1} (θ/℃)	偶极矩	密度 ρ/g·ml^{-1} (θ/℃)	体膨胀率 γ/ml·℃$^{-1}$ (θ/℃)	水在溶剂中的溶解度 φ/% (θ/℃)	与水共沸混合物共沸点 θ/℃ (溶剂含量 φ/%)
33	间甲基酚	$CH_3C_6H_4OH$	108.13	202.7	12.0	12.3 (25)	16.01						
34	甲酰胺	$HCONH_2$	45.02	210.5 (分解)	2.55	109.5 (25)		1.98×10^{-5} (20)	3.37	1.12918 (25)			
35	甲醇	CH_3OH	32.04	64.5	−97.5	32.6 (25)	16.7	1.5×10^{-9} (25)	1.66	0.7868 (25)	0.00118 (20)		
36	甲酸	HCOOH	46.03	100.7	8.25	58.5 (16)	6.2	1.24×10^{-4} (25)	1.19 (22)	1.2133 (25)			107.2 (77.4)
37	四甲基胍	$(CH_3)_2N-C(=NH)-N(CH_3)_2$	101.05	159~160		11.0 (25)							
38	四甲基脲	$[(CH_3)_2N]_2CO$	116.07	166									
39	四氢呋喃	环状 CH_2-CH_2, CH_2-CH_2, O（五元环）	72.10	66	−65	7.58 (25)				0.8880 (25)			62.2 (92)
40	四氯化碳	CCl_4	153.84	76.75	−22.99	2.238 (20)		4×10^{-18} (25)	0.00	1.5482 (25)	0.00127 (20)	0.01 (24)	66 (95.9)
41	吗啉	环状 NH, CH_2-CH_2, O, CH_2-CH_2（六元环）	87.12	128.6	−3.1	7.33 (25)				1.0017 (25)	0.00094 (20)		
42	异丙醇	$CH_3CH(OH)CH_3$	60.09	82.4	−89.5	18.3 (25)	20.80	0.51×10^{-6} (25)	1.68	0.7810 (25)	0.00107 (20)		80.3 (87.4)
43	冰醋酸	CH_3COOH	60.05	118.1	16.63	6.15 (20)	14.45	2.4×10^{-8} (25)	0.83	1.0437 (25)	0.00107 (20)		
44	环己烷	环状 H_2C, CH_2-CH_2, CH_2, CH_2-CH_2（六元环）	84.16	80.7	6.6	2.02 (25)			0.00	0.7786 (20)		0.010 (20)	68.9 (91.0)

续表

编号	溶剂名称	分子式或结构式	M_r	沸点[1] θ/℃	冰点 θ/℃	介电常数 ε/F·m^{-1} (θ/℃)	离子积负对数	电导率 σ/s·m^{-1} (θ/℃)	偶极矩	密度 ρ/g·ml^{-1} (θ/℃)	体膨胀率 γ/ml·$℃^{-1}$ (θ/℃)	水在溶剂中的溶解度 φ/% (θ/℃)	与水共沸混合物共沸点 θ/℃ (溶剂含量 φ/%)
45	苯	C_6H_6	78.11	80.1	5.5	2.27 (25)		$<1\times10^{-15}$ (25)	0.00	0.8737 (25)	0.00124 (20)	0.054 (26)	69.2 (91.17)
46	苯乙酮	$CH_3COC_6H_5$	100.09	202.1	19.6	17.39 (25)		6.43×10^{-9} (25)	2.77	1.0238 (25)			
47	苯甲醚	$CH_3OC_6H_5$	108.08	153.8	−37.5	4.33 (25)		1×10^{-13} (25)	1.20 (20)	0.9893 (25)			
48	苯胺	$C_6H_5NH_2$	93.12	184.4	−5.98	6.89 (20)		2.4×10^{-8} (25)	1.51	1.0175 (25)	0.00086 (20)	5 (25)	75 (18.2)
49	吡啶	C_5H_5N	79.10	115.6	−41.8	12.3 (25) 13.24 (20)		4×10^{-8} (25)	2.20	0.9728 (25)	0.00100 (20)		94 (57)
50	叔丁醇	$CH_3C(CH_3)_2OH$	74.12	82.41	25.66	11.23 (20)		2.9×10^{-7} (25)	1.66	0.7809 (25)			
51	酚	C_6H_5OH	94.11	181.75	40.90	9.78 (60)		$(1\sim3)\times10^{-8}$ (50)	1.73	1.0576 (41)		28.7 (25)	99.6 (9.2)
52	硝基甲烷	CH_3NO_2	61.04	101.25	−28.5	35.87 (30)		6.56×10^{-7} (25)	3.17	1.1312 (25)	0.00135		83.6 (76.4)
53	硝基苯	$C_6H_5NO_2$	61.04	210.8	5.8	34.8 (25)		9.1×10^{-7} (25)	3.99	1.1934 (30)	0.00083 (0—30)		98.6 (12)
54	氯仿	$CHCl_3$	119.39	61.2	−63.6	4.8 (20)		$<1\times10^{-19}$ (25)	1.15	1.4892 (20)	0.00127 (20)	0.072 (23)	56.1 (97.8)
55	氯苯	C_6H_5Cl	112.56	131.69	−45.58	5.621 (25)		$<1\times10^{-9}$ (0)	1.56	1.0163 (20)	0.00098 (20)		90.2 (71.6)
56	碳酸丙烯酯	$CH_3-C(-O-)=CH-O-C=O$ (环状结构：CH_3—C—O, HC C=O, O)	102.04	241.7	−49.2	64.4 (25)				1.0257 (20)			

① $P=101325$Pa 时的沸点。

表 13-2　用于非水滴定的参比电极

电极内液组成	适用范围
市售甘汞电极，内液改换成氯化钾饱和甲醇或乙醇溶液，有时还可用异丙醇	特别适于滴定酚类，反应迅速而有重现性，可用于丙酮、乙腈、苯-异丙醇、吡啶、冰醋酸、苯-冰醋酸-氯仿等溶剂中
汞/氯化亚汞/氯化钠＋高氯酸钠饱和冰乙酸的溶液	可用于冰醋酸中的精密滴定，重现性为±0.25mV
汞/氯化亚汞/氯化锂饱和冰醋酸的溶液	可用于冰醋酸及冰醋酸-乙酸酐
汞/氯化亚汞/0.1mol·L^{-1}高氯酸锂的乙酸酐溶液	滴定冰醋酸-乙酸酐中极弱碱时使用，如测定酰胺
汞/氯化亚汞/氯化锂饱和乙二胺的溶液	电极制备好后，应放置一天再用，可用于乙二胺中极弱酸的测定
市售甘汞电极，用1mol·L^{-1}氯化四丁基铵水溶液作电极内液	此系不含钾离子的甘汞电极，在滴定弱酸时不致造成碱误差

第二节　滴　定　剂

一、酸滴定剂

表 13-3　非水滴定中酸滴定剂

编号	滴定剂	配制方法	标定	备注
1	0.1mol·L^{-1}高氯酸的冰醋酸标准液	取900ml冰醋酸，冷至25℃以下，缓缓加入8.5ml 72%的$HClO_4$摇匀，再滴加9.5g（约8.8ml）乙酸酐，摇匀，冷至室温，用冰醋酸稀至1000ml，放置24h，备用。可以用此液，稀释配制0.01，0.001mol·L^{-1}	准确称取0.2g邻苯二甲酸氢钾，溶于25ml冰醋酸。以0.2%结晶紫的冰醋酸溶液为指示剂，滴定到稳定蓝色，作空白校正	也可配制高氯酸的冰醋酸-四氯化碳，二氧六环，乙二醇-异丙醇，甲基溶纤剂等标准溶液
2	0.1mol·L^{-1}烃磺酸的冰醋酸标准液	取一定量的甲烷磺酸、乙烷磺酸或对甲苯磺酸的纯品无水试剂溶于900ml的冰醋酸中，再加入计算量的乙酸酐用冰醋酸稀至1000ml放置24h，备用	参照本表中“1”的标定方法进行标定	还可配制0.005mol·L^{-1}的对甲磺酸的氯仿，乙二醇-异丙醇标准液
3	0.1mol·L^{-1}氟磺酸的冰醋酸标准液	取精制的无水氟磺酸约14.8g，用冰醋酸溶解后，稀至1000ml	参考本表中“1”的标定方法进行标定。可用结晶紫（终点绿色）或孔雀绿（终点黄色）作指示剂	还可配制氟磺酸的醇标准溶液
4	0.1mol·L^{-1}氯磺酸的冰醋酸-丁酮标准液	取7ml氯磺酸于250ml冰醋酸中，用丁酮稀释成0.1mol·L^{-1}	以乙酸钠为基准物，冰醋酸-丁酮为溶剂，甲基橙为指示剂进行标定	
5	0.5mol·L^{-1}盐酸的甲醇标准液	取84ml 6mol·L^{-1} HCl，溶于甲醇，并稀至1000ml	以酚酞为指示剂，每天用0.1mol·L^{-1} NaOH标准液标定	也可配制0.1mol·L^{-1} HCl的冰醋酸，乙二醇-异丙醇标准液
6	氢溴酸的冰醋酸标准液	溴通入四氢化萘中，产生溴化氢通入冰醋酸中，使其浓度达到0.1mol·L^{-1}或0.5mol·L^{-1}标准液	参照本表“1”的标定方法进行标定	也可直接用溴化氢试剂配制

二、碱滴定剂

表 13-4　非水滴定中碱滴定剂

编号	滴定剂	配制方法	标定	备注
1	0.1mol·L^{-1}甲醇钾的苯-甲醇标准液	20ml甲醇＋50ml苯混匀，在冰浴中冷却，称取4g金属钾（已除去杂质），切成小片，分多次逐步加入混合溶剂中。金属钾与甲醇反应非常激烈，会放出大量热而燃烧，配制时要充分冷却降温	准确称取0.2g辛可芬基准物，溶于20ml无水吡啶中，用百里酚蓝（终点为蓝色）或酚酞为指示剂进行标定，作空白校正。也可用苯甲酸为基准物在二甲基甲酰胺中进行标定	也可配制0.1mol·L^{-1}甲醇钾的吡啶-苯-甲醇标准液

续表

编号	滴定剂	配制方法	标定	备注
2	0.1mol·L^{-1}甲醇钠的苯-甲醇标准液	称取2.3g纯洁的金属钠，切片用无水甲醇洗净，分别多次加入经冷却的150ml无水甲醇中，溶解后，用苯释至1000ml	同本表中"1"的标定方法进行标定	还可配制0.02mol·L^{-1}甲醇钠的苯-甲醇及0.1mol·L^{-1}甲醇钠的吡啶标准液
3	0.1mol·L^{-1}甲醇锂的苯-甲醇标准液	称取0.7g锂丝溶于150ml无水甲醇中，置于冰浴上冷却，用苯释至1000ml	准确称取50mg苯甲酸基准物，溶于二甲基甲酰胺中，以0.1%喹哪啶红的无水甲醇为指示剂标定。作空白对照	
4	0.1mol·L^{-1} KOH的无水甲醇标准液	称取3.0g分析纯KOH溶于200ml无水甲醇中，并用甲醇释至500ml，在隔绝CO_2和湿气条件下过滤后保存	准确称取0.2g苯甲酸溶于苯或氯仿中，再加1ml甲醇，以0.5%百里酚蓝无水甲醇溶液为指示剂，在隔绝空气条件下标定，作空白对照	还可配成0.1mol·L^{-1} KOH的异丙醇，正丙醇-苯的标准液
5	0.1mol·L^{-1}氢氧化四丁基铵的苯-甲醇（10+1）标准液	取40g经重结晶纯化过的碘化四丁基铵，溶于90ml无水甲醇中，加入20g氧化银，塞紧瓶盖振摇1h，离心分离，取上层清液并检验溶液中无I^-（如有I^-，再加氧化银处理至无I^-）。最后用玻璃漏斗过滤，隔绝CO_2和水气，收集滤液，用苯释至1000ml，通氮气后密封保存。此液强碱性阴离子交换树脂纯制后，经标定再应用	取10ml二甲基甲酰胺，滴3滴0.3%百里酚蓝的甲醇作指示剂，用0.1mol·L^{-1}氢氧化四丁基铵滴至纯蓝色，加入准确称量的60mg苯甲酸基准物溶解后滴至终点。或准确称取0.3g苯甲酸基准物，溶于10ml吡啶，在氮气氛中用标准液进行电位滴定，作空白校正	还可配制氢氧化季铵的吡啶标准液或直接通过强碱阴离子交换树脂制备氢氧化季铵碱的标准液

三、氧化还原滴定剂

表13-5 非水滴定中氧化还原滴定剂

编号	滴定剂	配制方法	标定	备注
1	0.05mol·L^{-1}硝酸高铈的冰醋酸标准液[$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$]	取含水为1mol·L^{-1}的冰醋酸950ml加热60℃，加入26g硝酸高铈铵，冷却至室温，贮存在棕色瓶中	取此50.00ml标准液，加入4ml 70% $HClO_4$，用0.04mol·L^{-1}草酸钠（准确称取5.36g草酸钠基准物溶于1mol·L^{-1} $HClO_4$的冰醋酸中并释至1000ml）标准液滴至黄色消失	还可配制成0.05 mol·L^{-1}硝酸高铈铵的乙腈标准液。以硫酸亚铁铵为基准物，邻菲啰啉为指示剂进行标定
2	0.1mol·L^{-1}溴的冰醋酸标准液	取8.0g溴，用冰乙酸溶解，释至1000ml，贮于棕色瓶中	取此液10.00ml，加10% KI溶液，充分摇匀，用硫代硫酸钠标准液滴定，以淀粉溶液为指示剂	也可配制成0.05 mol·L^{-1}溴的碳酸丙烯酯标准液[2]
3	卡尔·费休试剂	溶液甲：取450ml无水甲醇（w_{H_2O}<0.05%）与450ml分析纯无水吡啶（w_{H_2O}<0.1%）混合，在冰浴中冷却，然后通入经硫酸干燥的二氧化硫90g。 溶液乙：取30g重新升华的碘溶于无水甲醇（w_{H_2O}<0.05%），并释至1000ml	准确称取（2～5）g重蒸水，用无水甲醇（w_{H_2O}<0.05%）释至1000ml，移取10.00ml，用卡尔·费休试剂滴定。作空白校正	凡能与碘反应的，能将碘离子氧化为碘的，或能与该试剂中某一组分作用生成水的物质匀干扰测定

第三节 非水滴定中的指示剂

一、非水滴定中应用的酸碱指示剂

表13-6和表13-7列出了非水滴定中常用的酸碱指示剂和混合指示剂，图13-1为部分指

示剂在吡啶中变色时的电位范围。

表 13-6 非水滴定中应用的酸碱指示剂[1]

（按中文名称的词首笔画排列）

编号	指示剂	浓度 φ/%	溶剂	颜色变化	被测物质
1	孔雀绿	0.1	乙酸	无色→浅蓝绿	生物碱类
2	尼罗蓝	0.1	苯，甲醇	红→蓝	二苯基磷酸盐
3	甲基红	0.1	氯仿	黄→红	咖啡因；咖啡因磷酸酯
4	甲基黄	0.1	氯仿	黄→红	胺类；烟碱（尼古丁）
5	甲基紫	0.1	乙酸	绿→黄	安替比林类衍生物
6	甲基橙	0.1	烃类；乙二醇	黄→深红	吗啡类麻醉剂
7	对氨基偶氮苯	0.1	氯仿	黄→红	间苯二酚
8	对羟基偶氮苯	0.1	丙酮	无色→黄	羧酸

续表

编号	指示剂	浓度 φ/%	溶剂	颜色变化	被测物质
9	百里酚酞	0.1	吡啶	亮黄→浅蓝	胺类；乙炔
10	百里酚蓝	0.1	二甲基甲酰胺；甲醇；乙二醇	黄→蓝	铵盐；阿司匹林；生物碱类；尼龙
11	刚果红	0.1	1，4-二氧六环	红→蓝	胺类
12	酸性四号橙	0.1	乙醇	黄→紫	生物碱类；咖啡因；水杨酸酯
13	苦味酸	0.1	乙二胺	黄→无色	酚类
14	亮甲酚蓝（碱性亮甲酚蓝）	0.1	乙酸	红→蓝	氨基酸

续表

编号	指示剂	浓度 φ/%	溶剂	颜色变化	被测物质
15	苯酰金胺	0.1	乙酸	黄→灰紫色	氨基酸
16	结晶紫 · $9H_2O$	0.1	乙酸	浅蓝→绿	生物碱类；氨基酸
17	偶氮紫	—	二甲基甲酰胺；吡啶	橙→浅蓝	酚类；烯醇类；酰亚胺类化合物
18	酚红	0.1	乙醇	红→黄	甲酸
19	酚酞	0.1	吡啶；乙醇十苯	无色→深红	脂肪酸；磺酰胺；巴比土酸
20	α-萘酚基苯甲醇	0.1	乙酸	黄→绿	氨基酸；奎宁
21	硝基苯酚	0.1	甲氧基苯；氯代苯	黄→无色	碱类

续表

编号	指 示 剂	浓度 φ/%	溶 剂	颜色变化	被测物质
22	溴甲酚绿	0.5	氯仿	绿→无色	伯胺、仲胺
23	溴百里酚蓝（溴麝香草酚蓝）	0.1	吡啶；乙酸；丙烯腈	黄→浅蓝	有机酸
24	溴酚酞	0.1	苯	黄→红紫	胺类
25	溴酚蓝	0.1	氯苯；氯仿；乙醇；乙酸	紫→黄	胺；生物碱类；磺酰胺制剂

① 非水滴定中所应用的酸碱指示剂在不同的介质中所指示的酸碱范围有所不同，使用时应根据介质来选择。

表 13-7 非水滴定中常用混合指示剂[1]

编号	指示剂组成	配制方法	应用示例		
			试样溶剂	滴定剂	被滴定物质
1	甲酚红＋百里酚蓝	各 0.1%水溶液（NaOH 中和）按 1∶3 混合	吡啶（含乙酸酐）	氢氧化钠的乙醇标准液	酚、醇、羟基酸
		甲酚红 25mg，百里酚蓝 150mg，用甲醇溶解成 100ml	吡啶	氢氧化四乙基铵的苯-甲醇标准液	生物碱
2	亚甲蓝＋喹哪啶红	亚甲蓝 0.1g，喹哪啶红 0.2g 溶于 100ml 无水甲醇	硝基甲烷-甲酸	高氯酸的二氧六环标准液	四环素
3	亚甲蓝＋甲基红	0.1%亚甲蓝乙醇液 10ml，加 0.1%甲基红乙醇液 40ml	乙酸酐	盐酸的甲醇标准液	丙烯腈
4	亚甲蓝＋酸性四号橙	0.1%酸性四号橙的冰醋酸液加 0.1%亚甲蓝的冰醋酸液（2+1）	硝基甲烷-乙酸酐	高氯酸的冰醋酸标准液	奎宁

续表

编号	指示剂组成	配制方法	应用示例		
			试样溶剂	滴定剂	被滴定物质
5	亚甲蓝＋二甲黄	亚甲蓝0.1g，二甲黄1.0g，溶于125ml甲醇	甲醇、乙腈	盐酸的甲醇标准液	酸酐与过量吗啉作用后盐酸滴定剩余吗啉
6	亚甲蓝＋酸性蓝93	0.1%亚甲蓝乙醇液4滴加0.1%酸性蓝93乙醇液2滴	甲醇	高氯酸甲醇标准液	匹拉米东
7	甲基橙＋二甲苯花黄FF	甲橙0.15g加二甲苯花黄0.08g，溶于100ml水	乙腈-冰醋酸（含乙酸酐） 乙二醇-异丙醇	盐酸甲醇标准液 盐酸二氧六环标准液 盐酸的G-H标准液	胺类 芳香胺、弱碱
8	甲基橙＋百里酚酞	0.2%甲橙水溶液加0.5%百里酚酞乙醇液（5+3）	乙醇	乙醇钠乙醇标准液	酸性物质
9	甲基紫＋溴甲酚绿	甲基紫75mg加溴甲酚绿300mg溶于2ml乙醇，用丙酮稀释成100ml	丙酮、丙酮-冰醋酸、乙腈-冰醋酸	高氯酸冰醋酸标准液	烟酰胺、羧酸盐、吩噻嗪
10	甲基紫＋溴酚蓝	0.1%甲基紫的氯苯液加0.4%溴酚蓝的冰醋酸液（1+1）	冰醋酸	高氯酸冰醋酸标准液	4-氨基-5-乙氧基-甲基-2-甲嘧啶
11	百里酚蓝＋孑种绿	百里酚蓝0.1g，加孑种绿0.025g，溶于100ml甲醇	甲醇		
12	马休黄＋甲基紫	马休黄66.7mg加甲基紫4mg，用甲醇、乙醇或异丙醇溶解成100ml	甲醇-异丙醇	高氯酸的甲基溶纤剂标准液	羰基
13	酚红＋甲酚红＋溴百里酚蓝	各0.4%的溶液按3+1+1体积混合	甲醇-苯	甲醇钾苯-甲醇标准液	羧酸
14	百里酚蓝＋二甲苯花黄FF	百里酚蓝0.3g加二甲苯花黄FF0.08g溶于100ml二甲基甲酰胺中	甲醇-乙酸酐	高氯酸的甲基溶纤剂标准液	叔胺
15	茜素黄R＋二甲苯花黄FF	含0.1%茜素黄R及0.08%二甲苯花黄FF的水溶液	乙二醇（含KOH）	盐酸甲醇标准液	酰胺皂化后剩余滴定
16	溴酚蓝＋间胺黄	溴酚蓝0.1g加间胺黄0.01g溶于100ml无水乙醇	氯仿	高氯酸冰醋酸标准液	苯甲酸钠

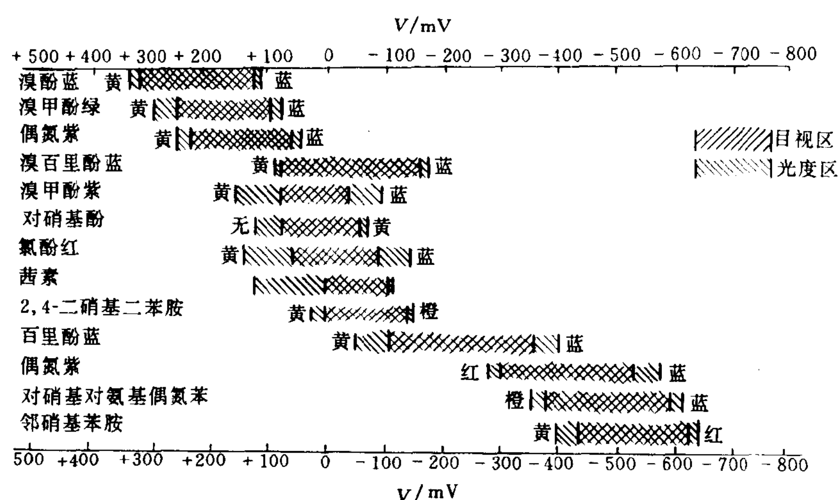


图 13-1 部分指示剂在吡啶中的变色电位范围

二、非水滴定中的氧化还原指示剂

表 13-8 非水滴定中应用的氧化还原指示剂

(按中文称的词首笔画排列)

编号	指示剂	浓度 φ/%	溶剂	颜色变化	被测物质
1	二苯胺 C_6H_5—NH—C_6H_5	0.25	冰醋酸	无色→紫	氢醌
2	甲基红 COOH C_6H_4—N=N—C_6H_4—$N(CH_3)_2$	0.1	冰醋酸	红→黄	氢醌
3	变胺蓝 B CH_3O—C_6H_4—NH—C_6H_4—$NH_2\cdot HCl$	0.1	吡啶	无色→蓝	抗坏血酸，氢醌，β-萘酚
4	邻菲啰啉+$FeSO_4$ $[Fe(phen)_3]^{2+}\cdot SO_4^{2-}$	0.15	冰醋酸	红→黄	氢醌
5	烟鲁绿 N, $(C_2H_5)_2N$, $\overset{+}{N}$, N=N, $N(CH_3)_2$	0.1	冰醋酸	蓝→浅红	氢醌

第四节 非水滴定法的应用

根据非水滴定法分析测试的对象的不同，大体可分无机物、有机物及某些药物的测定。表中滴定体系一栏内，括号中的数字是指溶剂的体积。

一、无机物的非水滴定法

表 13-9 无机物的非水滴定法

编号	被测化合物	滴定体系		指示化学计量点的方法
		溶剂	滴定剂	
1	二氧化碳	丙酮-甲醇 丙酮 二甲基甲酰胺 二甲基甲酰胺+水	甲醇钠 甲醇钠 氢氧化四丁基铵 碘化钾	目视法 目视法 目视法 电导法
2	氨	甲醇+水	HNO_3	电导法
3	水 硫代酸	各种溶剂 二甲基亚砜	卡尔·费休试剂 $Na(CH_2SO\text{-}CH_3)$	目视法；电位法 电位法(H_2-Ag/AgCl)

续表

编号	被测化合物	滴定体系		指示化学计量点的方法
		溶剂	滴定剂	
4	HCl	乙二醇;丙酮;甲乙酮 甲腈 二甲基甲酰胺	异丙醇钠的异丙醇溶液 氢氧化四乙基铵 氢氧化四乙基铵	电位法 电位法 电位法
5	HF	酮类 二甲基甲酰胺	氢氧化四乙基铵 氢氧化四乙基铵	电位法(甘汞-W) 电位法(甘汞-W)
6	HBr	四甲基胍	氢氧化四丁基铵	电导法
7	$HClO_4$	甲醇+氯仿+甲乙酮+吡啶 甲醇 二甲基甲酰胺 甲腈 四甲基脲;四甲基胍	甲醇锂甲醇溶液 乙酸甲酯 氢氧化四乙基铵 氢氧化四乙基铵 氢氧化四乙基铵	目视法:偶氮紫 电导法 电位法 电位法 电位法(H_2-Hg/Hg_2Cl_2)
8	H_2SO_4	甲醇 二甲基亚砜	氢氧化钾的甲醇溶液 氢氧化四丁基铵	电位法(甘汞-玻璃) 电位法(甘汞-玻璃)
9	各种无机酸(高氯酸、盐酸、硫酸、硝酸)	乙二醇+异丙醇(1+1) 苯+甲醇(10+1);二甲基甲酰胺+氯仿(1+1) 甲醇	氢氧化钠的乙二醇+异丙醇(1+1)溶液 氢氧化钾乙醇溶液 环己胺甲醇溶液	电位法 目视法:甲基紫 电位法
10	各种无机酸(高氯酸、盐酸、硝酸、硫酸)	吡啶,二甲基甲酰胺,丙酮,甲乙酮 乙腈,丙酮	季铵碱的苯+甲醇(10+1)溶液 二苯胍乙醇溶液	电位法 电位法
11	无机酸(硼酸)	甲醇 丙三醇+异丙醇 丙酮	氢氧化钠甲醇溶液 氢氧化四乙基铵 氢氧化四乙基铵	电导法 电位法 电位法
12	杂多酸:钼硅酸	醇类(甲醇或乙醇) 异丙醇+苯 甲乙酮 乙酸+乙酐	氢氧化钾或氢氧化四丁基铵的醇溶液 氢氧化四乙基铵 氢氧化四乙基铵 吡啶,三乙胺	电位法(甘汞-Ag/AgCl) 电位法(玻璃-Pt) 电位法(玻璃-Pt) 电位法(玻璃-Pt)
13	锗钼酸	二甲基甲酰胺 氯仿+二甲基甲酰胺	各种碱 各种碱	电位法 电位法
14	磷钼酸	甲醇	氢氧化四乙基铵	电位法
	无机盐:作为碱被滴定的盐(如溴化物、氯化物、亚硝酸盐、硼酸盐)	乙酸、乙酐 乙酸、乙酐 乙二醇+异丙醇(1+1) 乙酸+氯仿,乙酸+甲基异丁酮	盐酸的乙酸溶液 盐酸的乙酸+乙酐(1+1)溶液 盐酸的乙二醇+异丙醇(1+1)溶液 盐酸的1,4-二氧六环溶液	电位法;目视法 电位法;目视法:甲基紫 电位法;目视法:甲基红 电位法
15	作为酸被滴定的盐(如氯化亚锡,三氯化铝)	乙二胺、二甲基甲酰胺 氯化亚砜	甲醇钠的苯+甲醇(5+1)溶液 吡啶的氯化亚砜溶液	目视法:麝香草酚蓝 目视法
16	应用沉淀滴定的盐(溴化物)	丙酮、乙腈	硝酸银的丙酮或乙腈溶液	电位法
17	磷酸盐、亚硝酸钠、重铬酸钾等	丙酮、吡啶	氢氧化四丁基铵的苯+甲醇(10+1)溶液	电位法
18	铜铁试剂盐(Al^{3+},Bi^{3+})	丙酮,丙酮+二甲基甲酰胺(6+1)	氢氧化四乙基铵的苯-甲醇溶液	电位法

续表

编号	被测化合物	滴定体系		指示化学计量点的方法
		溶剂	滴定剂	
19	二硫代氨基甲酸盐（锌、铟、铋）	丙酮＋二甲基甲酰胺（6+1）	氢氧化四乙基铵溶液	电位法
	二硫代膦酸盐（钠、镍、镉）	丙酮＋二甲基甲酰胺	氢氧化四乙基铵溶液	电位法
20	安替比林络合物（铁、锇、铊）	丙酮；丙酮＋二甲基甲酰胺（6+1）	NaOH；氢氧化四乙基铵的苯-甲醇（3+1）溶液	电位法
21	二硫腙盐	氯仿	二乙氨基二硫代甲酸	光度法
22	8-巯基喹啉盐（Al，Bi，Cd，Fe，Mg，Mn，Na，Th，Tl 等）	丙酮	高氯酸	电位法
		甲腈	高氯酸	电位法
23	8-羟基喹啉盐（Al，Ba，Bi，Ca，Cd，Co，Fe，Ga，Mg，Na，Ni，Sr，Th，Tl，Zn 等）	丙酮	0.1mol·L^{-1}高氯酸冰醋酸溶液	电位法
		氯仿	二乙氨基二硫代甲酸钠溶液	光度法
		甲腈	高氯酸溶液	电位法
		乙酸	高氯酸乙酸溶液	电位法
		甲腈	甲醇钠甲醇溶液	电位法
24	卤化物	氯仿	硫代硫酸钠溶液	目视法
		乙酸	硝酸银溶液	电位法
		乙醇＋水	硝酸镧溶液	电位法
		丙酮	硝酸银溶液	电位法
		乙酸	四乙基铅的乙酸溶液	电位法（铂-甘汞）
25	溴酸盐、碘酸盐	乙酸	氢硫化钠的乙酸溶液	电位法（Pt-甘汞）
26	高锰酸盐	乙酸	抗坏血酸的乙酸溶液	电位法（Pt-甘汞）
		乙酸	氢硫化钠的乙酸溶液	电位法（Pt-甘汞）
27	重铬酸盐	乙酸	抗坏血酸的乙酸溶液	电位法（Pt-甘汞）
28	碘酸盐	丙酮	硝酸银的醇溶液	电位法
29	钒酸盐	乙酸	抗坏血酸的乙酸溶液	电位法（Pt-甘汞）
30	碱金属乙酸盐	甲乙酮＋乙酸	氯磺酸	电位法；电导法；目视法
		乙酐	乙酸	双安培法
		乙二醇＋四氢呋喃	盐酸；高氯酸	电位法；目视法
31	Ag^{+}	二甲基亚砜	—	干涉
	Al^{3+}	乙醇	DCTA①的乙醇溶液	示波法
	As（Ⅲ）	乙酸	溴的乙酸溶液	电位法（Pt-甘汞）
	Co^{2+}	异丙醇	草酸的乙醇溶液	双安培法
	Cr（Ⅵ）	二甲基甲酰胺	Ti（Ⅲ）的二甲基甲酰胺溶液	氧化还原法
	Cu^{+}（Ⅰ）	二甲基甲酰胺	$PbCl_4$的二甲基甲酰胺溶液	氧化还原法
	Cu^{2+}	二甲基甲酰胺	Ti（Ⅲ）的二甲基甲酰胺溶液	氧化还原法
	Fe^{2+}	二甲基甲酰胺	$PbCl_4$的二甲基甲酰胺溶液	电位法
	Fe^{3+}	苯-乙醇	DCTA	电导法
	Ga^{4+}	乙酸	高氯酸的乙酸溶液	电位法
	Hg^{2+}	二甲基亚砜	—	干涉
		乙酸	溴的乙酸溶液	电位法（Pt-甘汞）

续表

编号	被测化合物	滴定体系		指示化学计量点的方法
		溶剂	滴定剂	
31	Hg^{2+}	二甲基甲酰胺	Ti（Ⅲ）的二甲基甲酰胺溶液	氧化还原法
	KNO_3	氯仿＋甲酸＋乙酸	高氯酸的乙酸溶液	目视法（中性红）
	K_2CO_3	硝酸钾	重铬酸钾	双安培法
	K_3PO_4	丙酮	硝酸银的丙酮溶液	电位法
	NaI	二甲基甲酰胺	$PbCl_4$ 的二甲基甲酰胺溶液	氧化还原法
	$MeCl_4$(Me＝Ge,Sn,Tl,Zr)	二甲基甲酰胺	氨羧络合剂（如DCTA）	电导法
	K^+，Na^+	乙醇	草酸的乙醇溶液	安培法
	Ca^{2+}，Cd^{2+}，Co^{2+}，Cu^{2+}，Hg^{2+}，Mg^{2+}，Mn^{2+}，Pb^{2+}，Sr^{2+}，Zn^{2+}	乙醇	DCTA	示波法
	Cd^{2+}，Co^{2+}，Hg^{2+}，Mg^{2+}，Ni^{2+}，Pb^{2+}	甲醇＋苯	DCTA	示波法
	Cd^{2+}，Co^{2+}，Cu^{2+}，Fe^{2+}，Mn^{2+}，Ni^{2+}，Zn^{2+}	二甲基甲酰胺＋伯胺	8-羟基喹啉	光度法
	Ba^{2+}，Sr^{2+}	二甲基甲酰胺＋甲腈	SO_4^{2-}	光度法
	稀土硝酸盐	乙醇＋丙酮	高氯酸	电位法
		乙酸＋乙酐＋氯仿	高氯酸	电位法

① DCTA——环已二胺四乙酸。

二、有机化合物的非水滴定法

表 13-10 有机化合物的非水滴定方法

编号	被测化合物	滴定体系		指示化学计量点的方法
		溶剂	滴定剂	
1	烃及其衍生物芳香烃	二氯甲烷＋三氟乙酸	PB	电位法
2	硝基链烷	二甲基亚砜 磷酸三丁酯	$Na(CH_2SO\text{-}CH_3)$ 氢氧化四甲基铵	电位法（H_2-Ag/AgCl） 电位法
3	硝基苯	甲乙酮 甲醇 四甲基胍	氢氧化四乙基铵 氢氧化钠的甲醇溶液 氢氧化四丁基铵	示波法 电导法 电导法
4	吡啶	甲乙酮＋乙酸 乙酸＋乙腈 乙酸＋乙酐	CSA[3] HCl H^+	电位法 电位法 温度
5	吡咯	乙酐	高氯酸	电位法（玻璃-甘汞）
6	苯并咪唑	乙酸 丙酸 二甲基甲酰胺	高氯酸 高氯酸 甲醇钾	指示剂 指示剂 指示剂
7	苯并咪唑盐酸盐	乙酐＋乙酸汞	高氯酸	指示剂
8	苯并三唑	乙酸 乙二胺 二甲基甲酰胺，吡啶	溴溶液 甲醇钠 甲醇钠	安培法 电位法（甘汞-Sb） 电位法（甘汞-Sb）
9	四唑	四甲基胍	氢氧化四丁基铵	电位法（$Hg/HgCl_2$-H_2）
10	嘧啶	二甲基甲酰胺	KOH	电位法
11	氨基化合物 氨基酸中的氨基	乙酸，乙酸＋乙酐	高氯酸，乙酸钠的乙酸溶液	目视法：甲基紫

续表

编号	被测化合物	滴定体系		指示化学计量点的方法
		溶剂	滴定剂	
12	氨基化合物			
13	氨基酸中的氨基	乙酸，三氟乙酸，甲酸+乙酸	盐酸的乙酸溶液	指示剂，电位法，电导法
		乙二醇+异丙醇（1+1）	盐酸的乙二醇-异丙醇（1+1）溶液	指示剂，电位法，电导法
14	高分子化合物中的氨基	硝基甲烷+甲酸（1+1），乙酸，乙二醇+异丙醇，苯，氯代苯，溴代苯+丙酮	盐酸的乙酸溶液	指示剂，电位法，电导法
15	胺	乙酸、苯、氯仿、四氯化碳、氯苯、硝基苯、硝基甲烷、二氧六环等	高氯酸溶液	目视法，电位法
16	伯胺	烃类	三氯乙酸，苦味酸	电位法（Bi-甘汞）
		甲醇	HCl	电位法
		甲醇	三氯乙酸，苦味酸	电位法（Bi-甘汞）
		甲醇+异丙醇	HCl	电位法
17	伯胺	丙酮	HCl	电位法
		丙酮	二氯乙酸	电导法
		丙酮+甲酚	高氯酸	示波法
		乙酸	高氯酸	指示剂，电位法
		甲乙酮	高氯酸	电位法
		甲乙酮+氯仿	高氯酸	电位法
		二甲基甲酰胺+甲醇	HCl	电位法
		甲腈	高氯酸	指示剂，电位法
		甲酸+乙醇	高氯酸，HCl	指示剂，电位法
		氯仿+水	四苯硼钠	指示剂
		异丙醇	HCl	双安培法
18	仲胺	丙酮	HCl，二氯乙酸，3，5-二硝基苯甲酸	电位法，电导法
		二氧六环	高氯酸	温度
		甲醇，乙酸，乙酐	高氯酸	电位法
		甲腈	高氯酸	电位法
		甲乙酮	高氯酸	电位法
		甲腈	氯酸	指示剂，电位法
		甲醇	HCl	电位法
		异丙醇+甲醇	HCl	电位法
		甲乙酮+氯仿	高氯酸	电位法
		甲酰胺	各种酸	电导法
		二甲基甲酰胺+氯仿	HCl	电位法
		二甲基亚砜	$Na(CH_2SO\text{-}CH_3)$	电位法（H_2-Ag/AgCl）
		二甲基甲酰胺	高氯酸	电位法
		二甲基亚砜	各种酸	电位法
19	叔胺	甲醇；异丙醇+甲醇	HCl 的乙醇溶液	电位法
		丙酮	HCl，二氯乙酸；3，5-二硝基苯甲酸	电位法，电导法
		乙酸，乙酐	高氯酸	温度，指示剂，电位法，干涉
		二甲基亚砜	$Na(CH_2SO\text{-}CH_3)$	电位法（H_2-Ag/AgCl）
		甲腈	氯酸；高氯酸	指示剂，电位法
		1，4-二氧六环+丙酮	乙酸	指示剂
		甲乙酮	各种酸，高氯酸	电位法
		甲乙酮+氯仿	高氯酸	电位法
		二甲基亚砜	$Na(CH_2SO\text{-}CH_3)$	电位法（H_2-Ag/AgCl）

续表

编号	被测化合物	滴定体系		指示化学计量点的方法
		溶剂	滴定剂	
20	脂肪族及芳香族的伯胺、仲胺、叔胺	乙酸，丙酸，乙酐，乙酸+乙酐，乙酸+氯仿 乙腈，硝基甲烷，乙二醇+异丙醇（1+1），醇类 乙腈，硝基甲烷，乙二醇+异丙醇（1+1），醇类 乙二醇+异丙醇（1+1）；双甘醇+异丙醇（1+1） 丙酸	HCl 的乙酸溶液 HCl 的二噁烷溶液 HCl 的甲乙酮溶液 HCl 的乙二醇-异丙醇（1+1）溶液 HCl 的丙酸溶液	指示剂、电位法、高频法 指示剂，电位法 指示剂，电位法 电位法 电位法
21	胺的 *N*-氧化物	二氧六环+甲乙酮+甲腈	高氯酸的 1，4-二氧六环溶液	电位法
22	肼	甲醇 二甲基甲酰胺	高氯酸 四氯化铅	电导法 氧化还原法
23	硫酸肼	二甲基亚砜	各种碱	电位法
24	醇	1,4-二氧六环 苯	卡尔·费休试剂 氢化锂铝的四氢呋喃溶液	电位法、目视法 电位法
25	酚类化合物 酚	甲醇 丙酮 甲乙酮 二甲基甲酰胺 二甲基亚砜 硝基甲烷	各种碱 NaOH，KOH，氢氧化四乙基铵 甲醇钠 甲醇钠，氢氧化四乙基铵 甲醇钠，氢氧化四丁基铵 氢氧化四甲基铵	电位法 电位法，电导法 电位法 电位法，电导法 电位法（Bi-Ag/AgCl） 电位法
26	酚及其衍生物	苯，乙二胺，二甲基甲酰胺 丁胺，乙二胺，二甲基甲酰胺 苯+甲醇（10+1） 乙二胺 吡啶，乙腈，丙酮，乙二胺，二甲基甲酰胺，苯+异丙醇	氢氧化钾乙醇溶液 甲醇钠（或钾）的苯+甲醇（10+1）溶液 甲醇钾的苯+甲醇（10+1）溶液 氨基乙酸钠乙二胺溶液 季铵碱的苯+甲醇（10+1）溶液	电位法 指示剂：邻硝基苯胺 高频法 电位法 电位法
27	酚，二元酚，百里酚	乙酸	溴的乙酸溶液	电位法（铂-甘汞）
28	*β*-萘酚	乙酸+乙酸钠溶液	溴的乙酸溶液	指示剂（变胺蓝 B）
29	硫酚	二甲基甲酰胺 二甲基亚砜 吡啶 二氧六环+异丙醇	$CuCl_2$，$PbCl_2$ $Na(CH_2\text{-}SO\text{-}CH_3)$ $FeCl_3$ 氢氧化四乙基铵	氧化还原法 电位法（H_2-Ag/AgCl） 氧化还原法 电位法
30	醛	乙酸 乙醇 异丙醇+吡啶	$K_4[Fe(CN)_6]$ 硫代硫酸钠 盐酸羟胺	安培法 碘滴定法 双安培法
31	酮	吡啶+盐酸羟胺甲醇溶液 glymes	卡尔·费休试剂 硝酸的甲醇溶液	电位法，目视法 电位法
32	吡唑啉酮	乙酐	高氯酸的乙酸溶液	电位法（玻璃-甘汞）
33	蒽醌	二甲基甲酰胺 甲腈	氢氧化钠溶液 高氯酸	电位法 目视法
34	脂族单羧酸	甲醇 甲醇	氢氧化四丁基铵 甲醇钠	电位法（甘汞-玻璃） 温度

续表

编号	被测化合物	滴定体系		指示化学计量点的方法
		溶剂	滴定剂	
34	脂族单羧酸	甲醇	氢氧化四乙基铵	电导法
		甲醇+苯	甲醇钠	电位法
		甲醇+苯	氢氧化四丁基铵	温度
		甲醇+氯仿+甲乙酮+吡啶	甲醇锂	指示剂：麝香草酚蓝
		异丙醇	氢氧化四丁基铵	电位法
		异丙醇+氯仿	氢氧化钾	电位法
		丁醇	OH^-（电量）	电位法，指示剂
		乙二醇+丙酮	异丙醇钠	电位法
		丙酮	OH^-（电量）	电位法
		丙酮	*N*-碱	电导法
		甲乙酮	异丙醇钠	电位法
		甲酰胺	*N*-碱	电导法
		二甲基甲酰胺	氢氧化四乙基铵	电导法
		二甲基亚砜	$Na(CH_2SO\text{-}CH_3)$	电位法（H_2-Ag/AgCl）
		二甲基亚砜	氢氧化四丁基铵	电位法（H_2-Ag/AgCl）
35	脂族多羧酸	甲醇	氢氧化四乙基铵	电位法
		丙三醇+异丙醇	氢氧化四乙基铵	电位法
		丙酮	氢氧化钾丙醇溶液	电位法
		丙酮	氢氧化四乙基铵	电位法
		碳酸丙烯酯	氢氧化钾四醇溶液	电位法
		甲醇	甲醇钠	电导法
		甲醇+苯	氢氧化钾；氢氧化四丁基铵	示波法，温度
36	脂族多羧酸	丁醇	OH^-	电位法（甘汞-玻璃）
		甲乙酮	氢氧化四丁基铵	电位法（甘汞-钨）
		四甲基脲	氢氧化四丁基铵	电位法（甘汞-玻璃）
37	草酸	乙酸	铈（Ⅳ）盐的乙酸溶液	指示剂（二苯胺，雅努斯绿）
38	苯甲酸	甲醇	氢氧化钾，甲醇钠	电位法，温度
		甲醇	氢氧化钾，氢氧化四乙基铵	电位法
		醇类	氢氧化四乙基铵	电位法
		丙三醇+异丙醇	氢氧化四乙基铵	电位法
		丙酮	氢氧化四乙基铵	电位法
		丙酮	氢氧化钾	电位法
39	苯甲酸	甲乙酮	氢氧化四乙基铵	电位法
		二甲基甲酰胺	甲醇钠，氢氧化钾	电位法，示波法
		二甲基甲酰胺	甲醇钠	电位法
		二甲基甲酰胺	氢氧化钾甲醇溶液	示波法
		二甲基甲酰胺+甲乙酮	氢氧化钾	电位法
		二甲基亚砜	甲醇钠，氢氧化四丁基铵	电位法（Bi-Ag/AgCl）
		四甲基胍	氢氧化四丁基铵	电导法，电位法（H_2-Hg/$HgCl_2$）
		Si（OC_2H_5）$_4$	高氯酸，*N*，*N'*-二苯基胍	电位法，指示剂
40	羧酸及其羟基、卤代、硝基衍生物	吡啶	氢氧化钠乙醇溶液	电位法
		乙二醇+异丙醇（1+1）	氢氧化钠的乙二醇+异丙醇（1+1）溶液	电位法
		乙腈，酮类，二甲基甲酰胺乙二胺，醇	氢氧化钾乙醇溶液	电位法
		二甲基甲酰胺	甲醇钠甲醇溶液	高频法
		四氯化碳，甲苯，氯仿，苯，二甲基甲酰胺，醇类	甲醇钠，乙醇钠，丁醇钠，戊醇钠的相应醇溶液	指示剂，电位法

续表

编号	被测化合物	滴定体系		指示化学计量点的方法
		溶剂	滴定剂	
40	羧酸及其羟基、卤代、硝基衍生物	苯+甲醇（3+1）	乙醇钠的苯+甲醇（3+1）溶液	高频法
41	有机酸：羧酸及其羟基、卤代、硝基衍生物	乙腈，酮类，吡啶，乙二胺，二甲基甲酰胺，哌啶 苯+甲醇（2+1；4+1）；吡啶 乙二胺	季铵碱的苯+甲醇（10+1）溶液 氢氧化四丁基铵的苯+甲醇（10+1）溶液 氨基乙醇钠的乙二胺溶液	电位法 高频法 指示剂，电位法
42	胂酸	二甲基甲酰胺 四氢呋喃+甲醇	甲醇钠 甲醇钾	指示剂 电位法
43	芳族酸	丙酮+钾二甲苯	氢氧化钾	电位法
44	*N*-芳基氧肟酸	吡啶，二甲基甲酰胺	甲醇钾（苯-甲醇溶液）	指示剂
45	吡啶羧酸	异丙醇+甲乙酮	氢氧化四乙基铵	电位法
46	巴比土酸衍生物	二甲基甲酰胺 苯+异丙醇（10+1）	甲醇锂的苯+甲醇溶液 氢氧化四丁基铵	指示剂 指示剂，电位法
47	抗坏血酸	乙酸+乙酸钠溶液 乙酸 甲醇+氯仿+乙酸 异丙醇，乙酸	溴的乙酸溶液 氯胺 T 硫代硫酸钠 氢氧化四乙基铵	指示剂（变胺蓝 B） 电位法 碘滴定法 电位法
48	强酸混合物	乙二醇+异丙醇（1+1） 乙酸 酮类，吡啶 甲醇	氢氧化钠的乙二醇-异丙醇（1+1）混合液 乙酸锂（或钠）的乙酸溶液 季铵碱的苯+甲醇（10+1）溶液 环己胺甲醇溶液	电位法 电位法，电导法 电位法 电位法
49	弱酸混合物	苯，乙二胺，二甲基甲酰胺 甲醇，吡啶	氢氧化钾乙醇溶液 甲醇钾的吡啶-苯（1+10）溶液	电位法 电导法
50	弱酸混合物	丙酮+吡啶（10+1）	甲醇钾的苯-甲醇（10+1）溶液	指示剂，电位法
51	弱酸混合物	丁醇 苯，乙二胺，吡啶，酮类，乙腈	丁醇钠丁醇溶液 季铵碱的苯-甲醇（10+1）（5+1）溶液	电位法，电导法 电位法，电导法
52	强酸与弱酸混合物	乙腈，酮类，吡啶，二甲基甲酰胺 乙腈	季铵碱的苯-甲醇（10+1；5+1）溶液 乙酸钾的乙腈溶液	电位法 电导法
53	酸酐	苯+甲醇（1+2），乙醚，乙酸乙酯等	甲醇钠的苯-甲醇（10+1）溶液	电位法
54	弱酸性化合物：酰胺	甲醇 正醇 苯-甲醇 丙酮 乙酸 乙酸 乙酸酐 丙酮-水 二甲基亚砜	硫代硫酸钠 碱 甲醇锂 甲苯磺酸 高氯酸 溴溶液 高氯酸 氢氧化钠 $Na(CH_2\text{-}SO\text{-}CH_3)$	碘法 指示剂，电位法（甘汞-玻璃） 电位法，指示剂 电导法 电位法，电导法 安培法 电位法 电位法 电位法（H_2-Ag/AgCl）
55	酰亚胺	甲醇 丁醇，丙酮	HCl 碱	电位法 电位法（甘汞-玻璃）

续表

编号	被测化合物	滴定体系		指示化学计量点的方法
		溶剂	滴定剂	
56	烯醇	丁醇 丙酮 二甲基亚砜	碱 碱 $Na(CH_2\text{-}SO\text{-}CH_3)$	指示剂，电位法（甘汞-玻璃） 电位法（甘汞-玻璃） 电位法（H_2-Ag/AgCl）
57	烯醇、酰亚胺、酰胺及其他弱酸性化合物	乙二胺，二甲基甲酰胺 乙二胺	甲醇钠的苯-甲醇（10+1）溶液 氨基乙醇钠乙二胺溶液	指示剂 电位法
58	酚	吡啶 乙二胺，二甲基甲酰胺 吡啶，丙酮	甲醇钠的甲醇溶液 甲醇钠的苯-甲醇溶液或甲醇钾的苯-甲醇溶液 季铵碱的苯+甲醇（10+1）溶液	电位法 电位法，目视法 电位法
59	一元有机酸与无机阳离子生成的盐（乙酸盐，苯甲酸盐等）	乙酸 丙酸 乙酐 乙酸，甲醇，乙酸+氯仿（1+10） 甲乙酮 乙二醇+异丙醇（1+1） 乙酸	盐酸的乙酸溶液 盐酸的丙酸溶液 盐酸的乙酸-乙酐（1+1）溶液 盐酸的二氧六环溶液 盐酸的甲乙酮溶液 盐酸的乙二醇-异丙醇（1+1）溶液 乙酸钠的乙酸溶液	指示剂，电位法，光度法 指示剂，电位法 电位法 指示剂，电位法 电位法 指示剂，电位法 间接电位法
60	一元有机酸与无机阳离子生成的盐	二甲基甲酰胺，乙二醇+氯仿，丁胺，吡啶 丙酮，吡啶	乙醇锂的苯-甲醇（5+1）溶液 氢氧化四丁基铵的苯-甲醇溶液	指示剂 间接的电位法
61	多元有机酸与无机阳离子形成的盐（柠檬酸盐、丁二酸盐、酒石酸盐等）	乙酸 丙酮+水 乙酸	盐酸的乙酸溶液 盐酸的醇溶液 乙酸钠的乙酸溶液	指示剂，电位法 指示剂，电位法 间接的电位法
62	季铵碱与无机或有机酸形成的盐	乙酐 乙酸 丙酮，乙腈 甲醇 丙酮 甲乙酮 吡啶 Si $(OC_2H_5)_4$	盐酸的乙酸+乙酐（1+1）溶液 盐酸的乙酸溶液 硝酸银的丙酮或乙腈溶液 氢氧化钾 甲醇钠 高氯酸 甲醇钠 高氯酸	电位法 指示剂，电位法 电位法 电位法（甘汞-玻璃） 电位法（甘汞-玻璃） 电位法 电位法（甘汞-玻璃） 电位法
63	有机碱与无机或有机阴离子形成的盐	乙酸，乙酸+二氧六环 乙酐 乙酸，二氧六环 乙醇，氯仿，乙腈混合液 甲基异丁酮 醇类、酮 醇类，酮	盐酸的乙酸溶液 盐酸的乙酸+乙酐（1+1）溶液 盐酸的二氧六环溶液 盐酸的二氧六环溶液 氢氧化四丁基铵的苯+甲醇（10+1）溶液 氢氧化钾乙醇溶液 乙醇钠的醇-丙酮溶液	电位法 指示剂，电位法 指示剂，电位法 指示剂 电位法 指示剂，电位法 指示剂，电位法
64	氨基甲酸盐	甲乙酮	氢氧化四乙基铵	电位法
65	氨基二硫代甲酸盐	甲乙酮	氢氧化四乙基铵	电位法
66	化学制剂 Grignard 试剂	乙醚	异丙醇	温度

续表

编号	被测化合物	滴定体系		指示化学计量点的方法
		溶剂	滴定剂	
67	氯胺T	乙酸	氢硫化钠的乙酸溶液	电位法（铂-甘汞）
68	硫脲	丙酮 甲乙酮 二甲基亚砜	碱 氢氧化四乙基铵 $Na(CH_2SO\text{-}CH_3)$	电位法（甘汞-玻璃） 电位法 电位法（H_2-Ag/AgCl）
69	过酸（过苯酸＋苯甲酸）	苯	氢氧化钠的苯-甲醇（10＋1）	电位法
70	尿素	甲乙酮	氢氧化四乙基铵	电位法
71	尿嘧啶	二甲基甲酰胺	KOH	
72	防腐剂	乙酸乙酐-苯	高氯酸	目视法
73	天然化合物：天然橡胶	乙酸	高锰酸钾的乙酸溶液	电位法（Pt-甘汞）
74	不饱和有机化合物：环己烯、二聚茂、蓖麻酸、芥酸、萜二烯-〔1，8〕苯乙烯、樟脑烯、蒎烯、桧烯、香精油、不饱和醇类	乙酸 甲醇 乙酸	溴的乙酸溶液 溴溶液 溴溶液	以极谱法测定一个或几个组分后，余下的用电位法测定 安培法 安培法
75	α，β-不饱和醛：巴豆醛，乙基丙基丙烯醛	甲醇（溴化钠和氯化氢饱和溶液）	溴的乙酸溶液	电位法（银-铂）
76	生物碱	水＋醇 乙酸 乙酸酐＋氯仿 1，4-二氧六环 二甲基亚砜 硝基甲烷 硝基甲烷；硝基甲烷＋乙酐 乙二醇＋异丙醇（1＋1） 乙酸 乙酸、乙酐、乙酸＋乙酐、乙酸＋乙腈（1＋1） 各种比例的异丙醇＋乙二醇溶液 氯仿 丙酮、硝基苯、乙腈、氯仿、乙酸乙酯 乙酸＋乙酐 各种溶剂	HCl（乙醇溶液） 高氯酸 高氯酸 高氯酸 HCl，氢氧化四丁基铵 高氯酸 HCl的硝基甲烷溶液 HCl的乙二醇-异丙醇（1＋1）溶液 HCl的乙酸溶液 HCl的乙酸溶液 对甲苯磺酸的乙二醇＋异丙醇溶液 间甲苯磺酸的氯仿溶液 HCl的二氧六环溶液 HCl的乙酸-乙酐溶液 苦味酸	高频法 电位法 指示剂 电位法 指示剂，电导法 电位法，电指剂 电位法 电位法 电位法 电位法，高频法，指示剂 电位法 指示剂，电位法 电位法 指示剂 电位法
77	柯柯豆碱	冰醋酸＋四氯化碳	高氯酸乙酸溶液	目视法：α-萘酚苯甲醇黄变绿为终点
78	甾族化合物：甾族类激素	氯仿	—	目视法
79	胆甾醇	乙酸	溴的乙酸溶液	电位法（Pt-甘汞）

三、药物的非水滴定法

表 13-11　药物的非水滴定法[1,5]

编号	药物名称，结构式	试样用量 m/g	滴定体系 溶剂及用量 V/ml	滴定体系 滴定剂（体积比）	指示终点方法
含酚羟基药物					
1	已基雷琐辛 OH HO—⟨苯环⟩—$[CH_2]_5CH_3$	0.3	二甲基甲酰胺 25ml	0.1mol·L^{-1}氢氧化四丁基铵-苯+甲醇（10+1）	电位法（玻-甘）
2	双烯雌酚 HO—⟨苯环⟩—C—C—⟨苯环⟩—OH CH_3CH $CHCH_3$	0.3	二甲基甲酰胺 25ml	0.1mol·L^{-1}氢氧化四丁基铵-苯+甲醇（10+1）	电位法（玻-甘）
3	乙烯雌酚 C_2H_5 HO—⟨苯环⟩—C═C—⟨苯环⟩—OH C_2H_5	0.3	二甲基甲酰胺 25ml	0.1mol·L^{-1}氢氧化四丁基铵-苯+甲醇（10+1）	电位法（玻-甘）
4	己雌酚 H　C_2H_5 HO—⟨苯环⟩—C—C—⟨苯环⟩—OH H_5C_2　H	0.3	二甲基甲酰胺 25ml	0.1mol·L^{-1}氢氧化四丁基铵-苯+甲醇（10+1）	电位法（玻-甘）
5	雌酮 H_3C O HO	0.3	二甲基甲酰胺 25ml	0.1mol·L^{-1}氢氧化四丁基铵-苯+甲醇（10+1）	电位法（玻-甘）
6	乙炔雌二醇 OH H_2C —C≡CH HO	0.3	二甲基甲酰胺 25ml	0.1mol·L^{-1}氢氧化四丁基铵-苯+甲醇（10+1）	电位法（玻-甘）
7	雌二醇 H_3C OH HO	0.3	二甲基甲酰胺 25ml	0.1mol·L^{-1}氢氧化四丁基铵-苯+甲醇（10+1）	电位法（玻-甘）
8	水杨酰胺① ⟨苯环⟩—$CONH_2$ OH	0.3	二甲基甲酰胺（20～25）ml 二甲基甲酰胺 40ml	0.1mol·L^{-1}甲醇钾（钠）-苯+甲醇	偶氮紫饱和苯，2滴百里酚蓝-二甲基甲酰胺，0.5ml
9	甲氨基酚 HO—⟨苯环⟩—NH—CH_3	0.2	二甲基甲酰胺 20ml	0.1mol·L^{-1}甲醇钠-苯+甲醇	0.3%百里酚蓝-甲醇，黄→绿

续表

编号	药物名称，结构式	试样用量 m/g	滴定体系 溶剂及用量 V/ml	滴定体系 滴定剂（体积比）	指示终点方法
10	对羟基乙酰苯胺[①] HO—⟨苯环⟩—$NHCOCH_3$	0.05～0.4	二甲基甲酰胺 30ml	0.1mol·L^{-1}甲醇锂-苯+甲醇	电位法（玻-甘）
11	氯硝柳胺；血防 67 OH Cl —CONH— —NO_2 Cl	0.3	二甲基甲酰胺 60ml	0.1mol·L^{-1}氢氧化四丁基铵-苯+甲醇（10+1）	电位法（玻-甘）
12	双碘喹啉 OH I N I	0.1～0.2	二甲基甲酰胺 20ml	0.1mol·L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	1%百里酚蓝-二甲基甲酰胺，黄→绿
酚类药物					
1	氯碘喹啉 Cl I— N OH	0.6	吡啶 50ml	0.1mol·L^{-1}氢氧化四丁基铵-甲苯+甲醇	电位法（玻-甘）
2	丹至龙 OH O OH O	0.2	吡啶 50ml	0.1mol·L^{-1}氢氧化四丁基铵-甲苯-甲醇	电位法（玻-甘）
3	二氯散 HO—⟨苯环⟩—N—C—$CHCl_2$（N 上 H_3C，C=O）	0.2	吡啶 50ml	0.1mol·L^{-1}氢氧化四丁基铵-甲苯-甲醇	电位法（玻-甘）
4	二氯散糠酸酯 ⟨呋喃环 O⟩—COO—⟨苯环⟩—N—C—$CHCl_2$（C=O，N 上 CH_3）	0.3	吡啶 50ml	0.1mol·L^{-1}氢氧化四丁基铵-甲苯-甲醇	电位法（玻-甘）
5	*β*-萘酚 OH	0.15	吡啶 10ml	0.1mol·L^{-1}氢氧化四丁基铵-甲苯+甲醇（10+1）	百里酚蓝（蓝色）
6	*β*-羟基喹啉 N OH	0.15	吡啶 50ml+5mol·L^{-1}硝酸银的吡啶溶液 5.00ml	0.1mol·L^{-1}氢氧化钠-甲醇	百里酚蓝（蓝色）
烯醇和酰亚胺类化合物					
1	丙二腈 $CH_2(CN)_2$	0.15～0.25	DMF[②] 10～20	0.1mol·L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	偶氮紫
2	乙内酰脲（海因，hydantoin） $HNCH_2CONHCO$（HN 与 CO 连成环）	0.15～0.25	DMF 10～20	0.1mol·L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	偶氮紫

续表

编号	药物名称，结构式	试样用量 m/g	滴定体系		指示终点方法
			溶剂及用量 V/ml	滴定剂（体积比）	
3	二苯甲酰甲烷 $(C_6H_5CO)_2CH_2$	0.15～0.25	DMF 10～20	0.1mol·L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	百里酚蓝
4	氰基乙酸乙酯 $NCCH_2CO_2C_2H_5$	0.15～0.25	DMF 10～20	0.1mol·L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	偶氮紫
5	丙二酸乙酯 $CH_2(CO_2C_2H_5)_2$	0.15～0.25	DMF 10～20	0.1mol·L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	偶氮紫
6	薄荷酮	0.15～0.25	DMF 10～20	0.1mol·L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	偶氮紫
7	1-苯基-3-乙氧羰基吡唑酮	0.15～0.25	DMF 10～20	0.1mol·L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	偶氮紫
8	氰乙酸 $NCCH_2COOH$	0.15～0.25	DMF 10～20	0.1mol·L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	偶氮紫
9	琥珀酰亚胺 $(CH_2CO)_2NH$	0.15～0.25	DMF 10～20	0.1mol·L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	偶氮紫
10	酞酰亚胺 $C_6H_4(CO)_2NH$	0.15～0.25	DMF 10～20	0.1mol·L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	偶氮紫
11	茶碱	0.15～0.25	DMF 25～40	0.1mol·L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	1%（ω）百里酚蓝-二甲基甲酰胺（黄→绿→蓝）
12	波可罗	0.5	DMF 50	0.1mol·L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	1%（ω）百里酚蓝-二甲基甲酰胺（黄→绿→蓝）
13	双吡苄羧酰亚胺	1.0	DMF 80	0.1mol·L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	0.1%（ω）试镁灵-苯，3滴，（桃红→灰→蓝）试镁灵即对硝基苯偶氮间苯二酚：

续表

编号	药物名称，结构式	试样用量 m/g	滴定体系		指示终点方法
			溶剂及用量 V/ml	滴定剂（体积比）	
14	舒宁	0.5	DMF 50	0.1mol・L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	电位法
15	呋喃妥因	0.03～0.04 片粉 0.2	二甲基甲酰胺+苯=1+1 15	0.1mol・L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	0.1%偶氮紫-苯+0.1%百里酚蓝-甲醇(1∶1)2滴 （红→绿）
16	疱疹净	0.25～0.7	DMF 20～80	0.1mol・L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	0.3%（ω）百里酚蓝-甲醇5滴（蓝色）
17	氯苯并氧化噁唑	0.15	DMF 20	0.1mol・L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	1%（ω）百里酚蓝-二甲基甲酰胺3滴 （黄→蓝）
18	苯妥英	0.5	DMF 50	0.1mol・L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	偶氮紫饱和苯3滴 （蓝色）
19	乙琥胺	0.2	DMF 30	0.1mol・L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	1%（ω）偶氮紫-二甲基甲酰胺2滴（蓝色） 0.2%（ω）试镁灵-甲苯
20	氟脲嘧啶	0.1 0.4	DMF 20 80	0.1mol・L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇 0.1mol・L^{-1}氢氧化四丁基铵-二甲基甲酰胺	1%（ω）百里酚蓝-二甲基甲酰胺2滴（蓝色） 1%（ω）百里酚蓝-二甲基甲酰胺5滴（蓝色）
21	异戊巴比妥	0.1～0.45 0.4	DMF 20～60 40	0.1mol・L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇 0.1mol・L^{-1}氢氧化四丁基铵-苯-甲醇	百里酚蓝（亮蓝）喹哪啶红

续表

编号	药物名称，结构式	试样用量 m/g	滴定体系		指示终点方法
			溶剂及用量 V/ml	滴定剂（体积比）	
22	速可眠 O NH O CH_2═$CHCH_2$ NH $CH_3[CH_2]_2CH$ CH_3 O	0.1～0.45 0.4	DMF 20～60 40	0.1mol · L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇 0.1mol · L^{-1}氢氧化四丁基铵-苯-甲醇	百里酚蓝（亮蓝） 喹哪啶红
23	巴比妥 O NH O C_2H_5 NH C_2H_5 O	0.1	DMF 20	0.1mol · L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇 0.1mol · L^{-1}氢氧化四丁基铵-苯-甲醇	百里酚蓝（亮蓝） 0.1%（ω）喹哪啶红-甲醇
24	苯巴比妥 O NH O C_2H_5 NH C_6H_5 O	0.1	DMF 20	0.1mol · L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇 0.1mol · L^{-1}氢氧化四丁基铵-苯-甲醇	百里酚蓝（亮蓝） 1%（ω）喹哪啶红-甲醇
25	烯丙巴比妥 O NH O CH_2═$CHCH_2$ NH CH_3CH_2—CH CH_3 O	0.1 0.4	DMF 20 40	0.1mol · L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	百里酚蓝（亮蓝）
26	甲苯巴比妥 CH_3 O N O C_2H_5 NH C_6H_5 O	0.4	DMF 40	0.1mol · L^{-1}氢氧化四丁基铵-苯-甲醇	0.1%（ω）喹哪啶红-甲醇
27	戊巴比妥 O NH O C_2H_5 NH $CH_3[CH_2]_2CH$ CH_3 O	0.1	DMF 20	0.1mol · L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	百里酚蓝（亮蓝色）
28	乙甲丁巴比妥 O NH O C_2H_5 NH CH_3—CH_2—CH—CH_2 CH_3 O	0.1	DMF 20	0.1mol · L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	百里酚蓝（亮蓝色）

续表

编号	药物名称，结构式	试样用量 m/g	滴定体系		指示终点方法
			溶剂及用量 V/ml	滴定剂（体积比）	
29	乙乙丁巴比妥	0.1	DMF 20	0.1mol·L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	百里酚蓝（亮蓝色）
30	乙甲丁烯巴比妥	0.1	DMF 20	0.1mol·L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	百里酚蓝（亮蓝色）
31	导眠能[3]	0.2	DMF 40	0.1mol·L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	电位法（甘-铂）偶氮紫饱和苯
32	美解眠	0.2	DMF 40	0.1mol·L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	电位法（甘-铂）偶氮紫饱和苯
磺酰胺类化合物[4][5]					
1	酞磺噻唑	0.1～0.2	DMF 20	0.1mol·L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	百里酚蓝（蓝色）
2	磺胺苯并吡嗪	0.1～0.2	DMF 20	0.1mol·L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	百里酚蓝（蓝色）
3	磺胺嘧啶（SD）	0.1～0.2	DMF 20	0.1mol·L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	百里酚蓝（蓝色）
		0.1～0.2	20	0.1mol·L^{-1}氢氧化四甲基铵-苯-甲醇	百里酚酞、邻甲酚酞、百里酚酞-酸性四号橙
4	磺胺二甲嘧啶（SM_2）	0.1～0.2	DMF 20	0.1mol·L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	百里酚蓝（蓝色）
				0.1mol·L^{-1}氢氧化四甲基铵-苯-甲醇	百里酚酞、邻甲酚酞、百里酚酞-酸性四号橙

续表

编号	药物名称，结构式	试样用量 m/g	滴定体系		指示终点方法
			溶剂及用量 V/ml	滴定剂（体积比）	
5	磺胺-甲嘧啶（SM_1）	0.1～0.2	DMF 20	0.1mol·L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	百里酚蓝（蓝色）
				0.1mol·L^{-1}氢氧化四甲基铵-苯-甲醇	百里酚酞、邻甲酚酞、百里酚酞-酸性四号橙
6	磺胺甲氧嗪	0.1～0.2	DMF 20	0.1mol·L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	百里酚蓝（蓝色）
				0.1mol·L^{-1}氢氧化四甲基铵-苯-甲醇	百里酚酞、邻甲酚酞、百里酚酞-酸性四号橙
7	磺胺吡啶（SP）	0.1～0.2	DMF 20	0.1mol·L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	百里酚蓝（蓝色）
8	乙酰唑胺	0.4	DMF 90	0.1mol·L^{-1}氢氧化四丁基铵-苯-甲醇	电位法（玻-甘）
9	磺胺噻唑 ST	0.1～0.2	DMF 20	0.1mol·L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	百里酚蓝（蓝色）
				0.1mol·L^{-1}氢氧化四甲基铵-苯-甲醇	百里酚酞、邻甲酚酞、百里酚酞-酸性四号橙
10	磺胺异噁唑（SIZ）	0.8	50	0.1mol·L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	1%百里酚蓝-二甲基甲酰胺（蓝色）
		0.2	5	0.1mol·L^{-1}甲醇锂-苯-甲醇	百里酚蓝-二甲基甲酰胺，0.1～0.5ml（黄变蓝色）
11	甲氮酰胺	0.1	DMF 20	0.1mol·L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	1%百里酚蓝-二甲基甲酰胺（蓝色）
12	乙酰苯己酰胺磺酰胺	0.3	DMF 40	0.1mol·L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	百里酚蓝-二甲基甲酰胺5滴（黄变蓝色）
13	环噻嗪	0.2	DMF 20	0.1mol·L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	百里酚蓝

续表

编号	药物名称，结构式	试样用量 m/g	滴定体系 溶剂及用量 V/ml	滴定体系 滴定剂（体积比）	指示终点方法
14	双氢氯散疾	0.25	DMF 80	0.1mol·L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	偶氮紫饱和苯3滴（蓝色）
		0.3	50	0.1mol·L^{-1}氢氧化钾-苯+正丙醇(7+3)	0.05%间胺黄-二甲基甲酰胺10滴（黄变紫红色）
15	双氢氟散疾	0.25	DMF 80	0.1mol·L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	偶氮紫和苯3滴（蓝色）
		0.3	50	0.1mol·L^{-1}氢氧化钾-苯+正丙醇(7+3)	0.05%间胺黄-二甲基甲酰胺10滴（黄变紫红色）
16	苄氟噻嗪	0.2	DMF 40	0.1mol·L^{-1}氢氧化钾-苯+正丙醇(7+3)	偶氮紫饱和苯4滴（蓝色）
		0.25	80	0.1mol·L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	偶氮紫饱和苯4滴
17	氯散疾	0.25	DMF 80	0.1mol·L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	偶氮紫饱和苯4滴
		0.5	80	0.1mol·L^{-1}甲醇锂-苯-甲醇	溴百里酚蓝-二甲基甲酰胺
		0.1～0.15	50	0.1mol·L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	茜素黄2滴（紫蓝色）
18	二氯磺胺	0.5	吡啶 50	0.1mol·L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	百里酚酞5滴（蓝色）
19	奎沙宗	0.5	吡啶 100	0.1mol·L^{-1}氢氧化三丁基乙基铵-苯-甲醇	电位法（玻-甘）
20	氯噻酮	0.5	吡啶 100	0.1mol·L^{-1}氢氧化三丁基乙基铵-苯-甲醇	电位法（玻-甘）
21	环戊氯噻嗪	0.5	吡啶 100	0.1mol·L^{-1}氢氧化三丁基乙基铵-苯-甲醇	电位法（玻-甘）

续表

编号	药物名称，结构式	试样用量 m/g	滴定体系		指示终点方法
			溶剂及用量 V/ml	滴定剂（体积比）	
22	琥珀酰磺胺噻唑（噻唑-2-基-$NHSO_2$-苯-$NHCO[CH_2]_2CO_2H$）	0.1～0.2	吡啶 20	0.1mol·L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	百里酚蓝、酚酞
23	磺胺脲 $H_2N-C_6H_4-SO_2NH-C(=O)-NH_2$	0.1～0.2	吡啶 20	0.1mol·L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	酚酞、酚红、硝胺、邻硝基苯胺、酸性四号橙
24	磺乙酰胺 $H_2N-C_6H_4-SO_2NH-C(=O)-CH_3$	0.1～0.2	吡啶 20	0.1mol·L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	酚酞、酚红、硝胺、邻硝基苯胺、酸性四号橙
25	*N*-对氨基苯磺酰丁脲 $H_2N-C_6H_4-SO_2NHCONH[CH_2]_3-CH_3$	0.05 0.15	吡啶 10	0.1mol·L^{-1}甲醇钠-苯-甲醇	百里酚蓝（蓝色） 酚酞（紫色） 电位法（锑-锑）
含氮碱硫酸盐					
1	硫酸苄二甲胍 $C_6H_5CH_2NHC(=NCH_3)NHCH_3\cdot\frac{1}{2}H_2SO_4$	0.5	0.5ml 水加 75ml 冰醋酸	0.1mol·L^{-1} $HClO_4$-冰醋酸	电位法（玻-甘）
2	硫酸胍乙啶（环庚亚胺基-$N[CH_2]_2NHC(=NH)NH_2\cdot H_2SO_4$）	0.4～0.5	冰醋酸 100ml 或冰醋酸 40ml 加乙酸酐 20ml 或乙酸酐-硝基苯（2＋1）20ml	0.1mol·L^{-1} $HClO_4$-冰醋酸	结晶紫 *α*-萘酚苯甲醇或酸性四号橙-亚甲蓝
3	硫酸奥西普那林 $[(HO)_2C_6H_3-CH(OH)\cdot CH_2NHCH(CH_3)_2]_2\cdot H_2SO_4$	0.75	冰醋酸 50～80ml	0.1mol·L^{-1} $HClO_4$-冰醋酸	结晶紫
4	恢压敏 $C_6H_5-CH_2-C(CH_3)_2-NHCH_3\cdot\frac{1}{2}H_2SO_4$	0.3	冰醋酸 50ml	0.1mol·L^{-1} $HClO_4$-冰醋酸	*α*-萘酚苯甲醇
5	硫酸舒喘宁 $HO-C_6H_3(HCCH_2)-CH(OH)-CH_2NH(CH_3)_2\cdot\frac{1}{2}H_2SO_4$	0.9	冰醋酸 50～80ml	0.1mol·L^{-1} $HClO_4$-冰醋酸	溶剂蓝 19
6	硫酸麻黄碱及假麻黄碱	1.0	冰醋酸 25ml 加 5ml 乙酸酐	0.1mol·L^{-1} $HClO_4$-冰醋酸	结晶紫

续表

编号	药物名称，结构式	试样用量 m/g	滴定体系		指示终点方法
			溶剂及用量 V/ml	滴定剂（体积比）	
7	硫酸吗啡	0.5	冰醋酸 50～80ml	0.1mol·L^{-1} $HClO_4$-冰醋酸	电位法（玻-甘）
8	硫酸苯丙胺 $C_6H_5—CH_2—CH(NH_2)CH_3 \cdot \frac{1}{2}H_2SO_4$	0.02～0.1	冰醋酸 15ml（加热溶解）	0.05mol·L^{-1} $HClO_4$-冰醋酸	结晶紫
9	硫酸波太君 $C_4H_8NH_2CH_2CH(C_6H_4OH)OH \cdot \frac{1}{2}H_2SO_4$	0.02～0.1	冰醋酸 15ml（加热溶解）	0.05mol·L^{-1} $HClO_4$-冰醋酸	结晶紫
10	硫酸喘息定 $(HO)_2C_6H_3—CH(OH)—CH_2NHCH(CH_3)_2 \cdot \frac{1}{2}H_2SO_4$	0.02～0.1	冰醋酸 15ml（加热溶解）	0.05mol·L^{-1} $HClO_4$-冰醋酸	结晶紫
11	凡利托 $H—C_6H_4—CH_2CH(CH_3)NH \cdot CH_3$	0.02～0.1	冰醋酸 15ml（加热溶解）	0.05mol·L^{-1} $HClO_4$-冰醋酸	结晶紫
12	奎宁类硫酸盐	0.02～0.1	2～20ml 冰醋酸	0.1mol·L^{-1} $HClO_4$-冰醋酸	结晶紫
13	硫酸阿托品	0.001～1.0	少量至 50ml 冰醋酸	0.005～0.1 mol·L^{-1} $HClO_4$-冰醋酸	结晶紫、二甲黄
咪唑、吡唑及吡唑-5-酮类药物					
1	羟乙二苯唑 （结构式：C_6H_5, C_6H_5, N—$(CH_2)_2OH$, N）	0.4	冰醋酸 30ml	0.1mol·L^{-1} $HClO_4$-冰醋酸	结晶紫
2	匹拉米东 （结构式：C_6H_5, N, O, CH_3—N, CH_3, $N(CH_3)_2$）	0.05～0.1	冰醋酸 5～10ml	0.05～0.1 mol·L^{-1}	结晶紫
3	异丙基安替匹林 （结构式：C_6H_5, O, N, N—CH_3, $(CH_3)_2OH$, CH_3）	0.4	冰醋酸 60ml	0.1mol·L^{-1}	结晶紫

续表

编号	药物名称，结构式	试样用量 m/g	滴定体系		指示终点方法
			溶剂及用量 V/ml	滴定剂（体积比）	
4	安替匹林	0.15	冰醋酸-乙酸酐 10ml（1+1）	0.1mol·L^{-1}	结晶紫
5	安乃近	0.25	冰醋酸 50ml-乙酸酐 2ml-苯 100ml	0.1mol·L^{-1}	结晶紫
6	灭敌唑	0.1～0.4	冰醋酸 10ml	0.1mol·L^{-1}	结晶紫或α-萘酚苯甲醇
有机酸盐药物					
1	水杨酸钠	0.35	冰醋酸 50ml	0.1mol·L^{-1} $HClO_4$-冰醋酸	指示剂，结晶紫（终点紫→蓝→蓝绿色）
2	可溶性氢化可的松 $\cdot C_4H_4O_4Na$	1.0	90ml（体积比 75+20）冰醋酸-二氧六环，微温溶解	0.1mol·L^{-1} $HClO_4$-冰醋酸	指示剂，结晶紫
3	对氨基水杨酸钠	适量	含 10%乙酐的冰醋酸适量	0.1mol·L^{-1} $HClO_4$-冰醋酸	电位法
			不含乙酸酐的冰醋酸适量	0.1mol·L^{-1} $HClO_4$-冰醋酸	指示剂，结晶紫
4	先锋霉素	0.2	冰醋酸 40ml	0.1mol·L^{-1} $HClO_4$-冰醋酸	指示剂，2%结晶紫 1 滴
5	谷氨酸钠 $HOOC-CH(NH_2)-[CH_2]_2COONa \cdot H_2O$	0.2	100ml（另加 0.5ml 水）	0.1mol·L^{-1} $HClO_4$-冰醋酸	指示剂，α-萘酚苯甲醇（终点黄→绿色）
6	苯妥英钠	0.4	适量冰醋酸	0.1mol·L^{-1} $HClO_4$-冰醋酸	指示剂，α-萘酚苯甲醇

续表

编号	药物名称，结构式	试样用量 m/g	滴定体系		指示终点方法
			溶剂及用量 V/ml	滴定剂（体积比）	
7	枸橼酸钠 CH_2—COONa HO—C—COONa CH_2—COONa	0.2（180℃干燥 2h）	冰醋酸 30ml	0.1mol·L^{-1} $HClO_4$-冰醋酸	指示剂，结晶紫
8	速可眠钠 （结构式：H、O、N、ONa、CH_2═$CHCH_2$、N、$CH_3CH_2CH_2CH_2$、O）	适量	冰醋酸适量	0.1mol·L^{-1} $HClO_4$-冰醋酸	指示剂，甲基紫
9	γ-羟基丁酸钠 HO $[CH_2]_3COONa$	0.2	10ml 冰醋酸	0.1mol·L^{-1} $HClO_4$-冰醋酸	指示剂，结晶紫（终点蓝绿色）
		0.2	10ml（另加 2ml 乙酐）	0.1mol·L^{-1} $HClO_4$-冰醋酸	指示剂，结晶紫（终点蓝绿色）
		0.3	10ml（另加 100ml 二氧六环）	0.1mol·L^{-1} $HClO_4$-冰醋酸	指示剂，结晶紫（终点紫→蓝）
10	羧甲基纤维素钠	0.5	冰醋酸 80ml（130℃油浴回流 2h 或沸水浴上加热 20min）	0.1mol·L^{-1} $HClO_4$-冰醋酸	电位法（玻-甘）
11	葡萄糖酸钾 CH_2OH $[CHOH]_4COOK$	0.5	冰醋酸适量	0.1mol·L^{-1} $HClO_4$-冰醋酸	指示剂，结晶紫

① 水杨酰胺-对羟基乙酰苯胺，称取相当于每一成分为 0.05～0.4g 的混合物试样，溶于 30ml 二甲基甲酰胺中，用 0.1mol·L^{-1}甲醇锂（CH_3OLi）的苯-甲醇标准液进行电位（铂-甘）区分滴定，第一突跃点系水杨酰胺的终点，第二突跃点系对羟基乙酰苯胺的终点。此法可用于测定片剂。

② DMF 为二甲基甲酰胺。

③ 导眠能试样中如含有较多的分解产物 4-乙基-4-苯基戊酰胺酸，用此法进行电位滴定时，电位曲线上的第一突跃点系此分解产物的滴定终点，第二突跃点才是导眠能的终点。

④ 在二甲基甲酰胺中用甲醇钠电位滴定磺酰胺类时，可采用锑-甘电极法，应于二甲基甲酰胺中加入少量氯化钾，以降低介质电阻。

⑤ 氨苯磺胺与磺胺噻唑等的混合物可采用下法滴定，先取一份试样，溶于二甲基甲酰胺中，用甲醇钠滴定磺胺噻唑的含量，再另取一份试样，溶于正丁胺中，测定两者总量，由两次滴定差求氨苯磺胺的含量。此法可应用于测定氨苯磺胺与其他可在二甲基甲酰胺中进行滴定的磺胺组成的混合物。

参 考 文 献

1 孙谨，吴莲宝编著．非水滴定，北京：科学出版社，1983；140、439～1027

2 Krause R. D.，Kratochril. Anal. Chem.，1973；45：844

3 Rao K. C.，Naidu P. R. .Talanta，1972；19：1465

4 武汉大学主编．分析化学．北京：高等教育出版社，1995

5 卫生部药典委员会编．中华人民共和国药典（1995 年版二部）．北京：化学工业出版社、广东科技出版社出版，1995

第十四章　示波滴定法

示波分析法（Oscillographic Analysis）是指利用阴极射线示波器荧光屏上示波图形变化进行分析测定的方法。

利用阴极射线示波器荧光屏上示波图形的突变指示滴定终点的电滴定分析方法，称为示波滴定法（Oscillographic Titration）。示波图形的突变，可以是去极剂还原（或氧化）产生的切口出现或消失，也可以是整个示波图形的缩小或位移，荧光线的伸缩，荧光点的位移等等。

第一节　示波分析的分类

示波分析方法主要有以下 9 种类型，其中绝大部分可用于示波滴定分析。

（1）示波计时电位法　使用 dE/dt-E 曲线的示波分析方法，应称为示波循环导数计时电位分析法，简称为示波计时电位法。示波计时电位分析又可分为 6 种方法，如表 14-1 所示。

表 14-1　示波计时电位滴定法

方法编号	方法名称	基本线路	示波曲线	电　极	典型示波图形及终点指示方法
OCPT-1	一次微分示波计时电位滴定法		dE/dt-E	一个极化电极（铂或薄汞膜电极）和一个去极化电极	dE/dt-E 曲线上切口的出现或消失
OCPT-2	高次微分示波计时电位滴定法	OCPT-1 线路中加高次微分线路	d^2E/dt^2-E 或 d^3E/dt^2-E	同 OCPT-1	d^2E/dt^2-E 或 d^3E/dt^3-E 曲线上切口或峰的出现或消失
OCPT-3	双极化电极示波计时电位滴定法	OCPT-1 线路中不用 DC 部分	dE/dt-E	两个相同微铂电极	切口的出现或消失
OCPT-4	电流反馈示波计时电位滴定法	OCPT-1 线路中取适量 dE/dt 反馈给电解池	dE/dt-E 或 d^2E/dt^2-E	三电极系统：极化电极，辅助电极和参比电极	dE/dt-E 或 d^2E/dt^2-E 曲线上切口或峰的出现或消失
OCPT-5	电容电流示波计时电位滴定法	OCPT-1 线路中，不用 DC，只有小充电电流	dE/dt-E	三电极系统：微铂电极，钨电极，SCE 参比电极	圆形示波图位移
OCPT-6	小法拉第电流示波计时电位滴定法	OCPT-1 线路中，不用 DC，交流电流小于 OCPT-1	dE/dt-E	二电极系统：微铂电极和大面积铂电极	整个示波图形的扩大或缩小（可有位移）

（2）改进示波计时电位法　将示波计时电位法的 dE/dt-E 曲线进行倒相、削波、对数放大、切割等处理，使 dE/dt-E 曲线上去极剂产生的切口变为峰形的示波分析方法，称为改进

示波计时电位法。

(3) 倒数示波计时电位法　使用 dE/dt 的倒数 $(dE/dt)^{-1}$，即使用 $(dE/dt)^{-1}$-E 曲线的示波分析法称为倒数示波计时电位法。

(4) 示波伏安法　通过电解池的电流中，既有电解电流 i_f，又有充电电流 i_c，而且 i_c 相当大。用适当方法从通过电解池的电流中扣除绝大部分或全部 i_c，得到 i_f-E 曲线。利用 i_f-E 曲线的示波分析法称为示波伏安法。

(5) 示波频谱分析法　对 E-t 曲线作快速傅里叶变换得到幅 (E) -频 (f) 曲线。利用 E-f 曲线的示波分析方法称为示波频谱分析。

(6) 示波电位滴定法　利用示波器荧光屏上示波图的突变指示电位滴定终点的示波滴定方法称为示波电位滴定法。示波图的突变包括荧光点的位移和荧光线的伸缩。示波电位滴定法又可分为 5 种方法，如表 14-2 所示。

表 14-2　示波电位滴定法

方法编号	方法名称	基本线路	电　极	典型示波图形及终点指示方法
OPT-1	(零电流) 示波电位滴定法		一个指示电极，一个参比电极	荧光点最大跳跃
OPT-2	微分示波电位滴定法		同 OCPT-1	最大峰高或光点跳跃
OPT-3	控制 DC 电流微分示波电位滴定法		两个指示电极，一个参比电极	同 OCPT-2
OPT-4	双指示电极示波电位滴定法	同 OPT-1	两个面积不等的指示电极	同 OCPT-2
OPT-5	控制 AC 电流双指示电极示波电位滴定法		两个面积相等的指示电极	荧光线的伸长或缩短

(7) 示波安培滴定法　用示波器直接观察通过电解池的电流，以极限扩散电流的出现(或消失) 指示滴定终点的方法称为示波安培滴定法。

(8) 示波电导滴定法　随着溶液中电导的变化，示波图形会跟着变化。利用示波图形的突然收缩或扩张指示电导滴定终点的方法，称为示波电导滴定法。

(9) 示波库仑滴定法　用示波图的突变指示库仑滴定终点的方法，称为示波库仑滴定法。

第二节　示波沉淀滴定法

利用沉淀剂或被沉淀物质的示波图形变化来指示沉淀滴定终点的方法，称为示波沉淀滴

定法。

一、示波沉淀滴定法常用沉淀剂

表 14-3 列出示波沉淀滴定法部分常用沉淀剂的示波图形及有关条件。

表 14-3　示波沉淀滴定常用沉淀剂

名　称	介　质	示 波 方 法	示波图形
铜试剂 (DDTC)	NaAc-HAc (pH4.6)	双极化电极示波计时电位法	
丁二肟 (DMG)	$NH_4Cl-NH_3 \cdot H_2O$ (pH4.6)	一次微分示波计时电位法	
四苯硼钠 (NaTBP)	NaAc-HAc (pH5) NaAc-NaOH (pH=8～9)	一次微分示波计时电位法	
8-羟基喹啉 (Oxine)	NaAc-HAc (pH4.6)	双铂电极示波计时电位法	
K_2CrO_4 或 $K_2Cr_2O_7$	NH_4Ac (pH5.4)	一次微分示波计时电位法	
$K_3Fe(CN)_6$	$0.1mol \cdot L^{-1}HCl$	双铂电极示波计时电位法	
$K_3Fe(CN)_6$	柠檬酸三钠-氨基乙酸-KOH (pH9.3) K_2HPO_4-EDTA-KOH (pH11) $1.5mol \cdot L^{-1}KOH$	双铂电极示波计时电位滴定法	
Pb^{2+}	NH_4Ac	一次微分示波计时电位法	

续表

名　称	介　质	示 波 方 法	示波图形
Tl^{+}	NH_4Ac	一次微分示波计时电位法	

二、示波沉淀滴定法的应用

表 14-4　示波沉淀滴定法测定某些物质的方法与条件

滴定剂	被测物质	滴定介质	滴定方法	电　极	终点指示方法	滴 定 步 骤 提 要
四苯硼钠（NaTBP）	Ba^{2+}	NaAc-HAc-聚乙二醇（pH=4～5）	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	TBP 切口消失	用 TBP 直接滴定 Ba^{2+} $Ba^{2+}+2TBP \rightarrow Ba(TBP)_2 \downarrow$ Ca、Mg、Al、Mn 不干扰
	SO_4^{2-}	NaAc-HAc-聚乙二醇（pH=4～5）	一次微分示波计时电位法	汞膜电极、钨电极	TPB 切口消失	用过量 $BaCl_2$ 沉淀 SO_4^{2-} $Ba^{2+}+SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4 \downarrow$ 用 TBP 返滴定过量 Ba^{2+} $Ba^{2+}+2TBP \rightarrow Ba(TBP)_2 \downarrow$
	Cu^{2+}	NaAc-HAc（pH5.3）	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	TBP 切口消失	用过量 TBP 沉淀 Cu^{2+} $Cu^{2+}+2TBP \rightarrow Cu(TBP)_2 \downarrow$ 用 Tl^{+} 盐返滴定过量 TBP $Tl^{+}+TBP \rightarrow Tl \cdot TBP \downarrow$
	K^{+}	0.15% NaOH-NaAc	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	TBP 切口消失	用过量 TBP 沉淀 K^{+} $K^{+}+TBP \rightarrow KTBP \downarrow$ Tl^{+} 盐返滴定过量 TBP $Tl^{+}+TBP \rightarrow Tl \cdot TBP \downarrow$
	甘草酸	柠檬酸钠-NaOH	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	TBP 切口消失	用过量 TBP 沉淀甘草酸（AG） $AG+TBP \rightarrow AG \cdot TBP \downarrow$ （pH=7.0～8.0） Tl^{+} 盐返滴定过量 TBP $Tl^{+}+TBP \rightarrow Tl \cdot TBP \downarrow$ （pH=12～13）
	氨基比林	HAc-NaAc（pH4）	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、银汞电极	TBP 切口消失	用过量 TBP 沉淀氨基比林（Am） $Am+TBP \rightarrow Am \cdot TBP \downarrow$ （pH4，HAc-NaAc） Tl^{+} 盐返滴定过量 TBP $Tl^{+}+TBP \rightarrow Tl \cdot TBP \downarrow$ （NaOH-HAc）
	三乙胺	HAc-NaAc（pH4）	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、银汞电极	TBP 切口消失	
	盐酸阿米替林	NaAc-HAc（pH4.5）	微分示波电位滴定法	CTMAB-TBP-PVC（Pt）膜电极、铂电极	最大峰出现	用过量 TBP 沉淀盐酸阿米替林（AMT） $AMT+TBP \rightarrow AMT \cdot TBP \downarrow$ （pH4.5，HAc-NaAc） 用十六烷基三甲基溴化铵（CTMAB）滴定过量 TBP $CTMAB+TBP \rightarrow CTMAB \cdot TBP \downarrow$
	山莨菪碱	NaAc-HAc（pH5.3）	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	TBP 切口消失	用过量 TBP 沉淀山莨菪碱（AD） $AD+TBP \rightarrow AD \cdot TBP \downarrow$ （pH=6.5～6.6） Tl^{+} 盐返滴定过量 TBP $Tl^{+}+TBP \rightarrow Tl \cdot TBP \downarrow$

续表

滴定剂	被测物质	滴定介质	滴定方法	电　极	终点指示方法	滴定步骤提要
四苯硼钠(NaTBP)	阿托品	NaAc-HAc(pH4)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、银汞电极	TBP切口消失	用过量TBP沉淀阿托品(At) At+TBP→At·TBP↓ (pH4,HAc-NaAc) Tl^{+}盐返滴定过量TBP Tl^{+}+TBP→Tl·TBP↓ (NaOH-HAc)
	胃复康	NaAc-HAc	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	TBP切口消失	用过量TBP沉淀胃复康(BN) BN+TBP→BN·TBP↓ (pH=4.7～5.5) 四乙基碘化铵(TEAI)返滴过量TBP TEAI+TBP→TEAI·TBP↓
	磷酸苯哌丙烷(咳快好)	NaAc-HAc	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	TBP切口消失	用过量TBP沉淀咳快好(BP) BP+TBP→BP·TBP↓ (pH5.7) Tl^{+}盐返滴定过量TBP Tl^{+}+TBP→Tl·TBP↓
	苯扎溴铵(新洁尔灭)	NaAc-NAc(pH5.5)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	TBP切口出现	用TBP直接滴定新洁尔灭(BB) BB+TBP→BB·TBP↓
	氢溴酸苯甲托品	NaAc-NAc(pH4.7)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	TBP切口消失	用过量TBP沉淀氢溴酸苯甲托品(BA) BA+TBP→BA·TBP↓ (pH4.7) 四乙基氯化铵(TEAC)返滴定过量TBP TEAC+TBP→TEAC·TBP↓
	盐酸小檗碱(黄连素)	NaAc-HAc(pH4.3)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	TBP切口消失	用过量TPB沉淀黄连素(Ber) Ber+TBP→Ber·TBP↓ (pH4.3) Tl^{+}盐返滴定过量TBP Tl^{+}+TBP→Tl·TBP↓
		NaAc-HAc(pH5)	零电流示波电位滴定法	TBP-PVC(Pt)膜电极、铂电极	荧光点最大位移	用TBP直接滴定黄连素(Ber) Ber+TBP→Ber·TBP↓
	盐酸氯喘	NaAc-HAc(pH3.4)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	TBP切口消失	用过量TBP沉淀盐酸氯喘(CH) CH+TBP→CH·TBP↓ (pH3.4) Tl^{+}盐或氯代十六烷基吡啶(CPC)返滴定过量TBP Tl^{+}+TBP→Tl·TBP↓
	磷酸可待因	NaAc-HAc(pH5.3)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	TBP切口消失	用过量TBP沉淀磷酸可待因(CO) CO+TBP→CO·TBP↓ (pH5.3) Tl^{+}盐返滴定过量TBP Tl^{+}+TBP→Tl·TBP↓
	柠檬酸乙胺嗪	NaAc-HAc(pH3.1)	双指示电极示波电位滴定法	银电极(一大一小)	荧光点突然位移	用过量TBP沉淀柠檬酸乙胺嗪(DEC) DEC+TBP→DEC·TBP↓ (pH3.1) 用$AgNO_3$滴定过量TBP Ag^{+}+TBP→AgTBP↓
	盐酸苯海拉明	NaAc-HAc(pH=6.5～6.8)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	TBP切口消失	用过量TBP沉淀盐酸苯海拉明(DPD) DPD+TBP→DPD·TBP↓ (pH=6.5～6.8) Tl^{+}盐返滴定过量TBP Tl^{+}+TBP→Tl·TBP↓

续表

滴定剂	被测物质	滴定介质	滴定方法	电 极	终点指示方法	滴定步骤提要
四苯硼钠(NaTBP)	度米芬	NaAc-HAc (pH5.5)	示波电位滴定法	铂片电极、银片电极	TBP 切口出现	用 TBP 直接滴定度米芬(DOM) DOM+TBP→DOM·TBP↓
		NaAc-HAc (pH5.4)	示波电位滴定法	TBP-PVC(Pt)膜电极、铂电极	荧光点最大位移	
		NaAc-HAc (pH5.4)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	TBP 切口消失	用过量 TBP 沉淀度米芬(DOM) DOM+TBP→DOM·TBP↓ (pH5.4) 用 Tl^+盐滴定过量 TBP Tl^++TBP→Tl·TBP↓
	盐酸麻黄碱	NaAc-HAc (pH6.0)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	TBP 切口消失	用过量 TBP 沉淀盐酸麻黄碱(EP) EP+TBP→EP·TBP↓ (pH6.0) 用 Tl^+盐滴定过量 TBP Tl^++TBP→Tl·TBP↓ (pH13)
	酚磺乙胺(止血敏)	NaAc-HAc (pH3.5)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	TBP 切口消失	用过量 TBP 沉淀止血敏(ET) ET+TBP→ET·TBP↓ (pH3.5) Tl^+盐返滴定过量 TBP Tl^++TBP→Tl·TBP↓
	眼止宁	NaAc-HAc (pH5.3)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	TBP 切口消失	用过量 TBP 沉淀眼止宁(FL) FL+TBP→FL·TBP↓ (pH5.3) Tl^+盐返滴定过量 TBP Tl^++TBP→Tl·TBP↓
	盐酸左旋咪唑	NaAc-HAc (pH6)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	TBP 切口消失	用过量 TBP 沉淀盐酸左旋咪唑(LA) LA+TBP→LA·TBP↓ (pH6) Tl^+盐滴定过量 TBP Tl^++TBP→Tl·TBP↓
		NaAc-HAc (pH5.5)	微分示波电位滴定法	CTMAB-TBP-PVC(Pt)膜电极、铂电极	荧光屏出现最大峰	用过量 TBP 沉淀盐酸左旋咪唑(LA) LA+TBP→LA·TBP↓ (pH5.5) 用十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)返滴定过量 TBP CTMAB+TBP→CTMAB·TBP↓
	胃疡平(溴化甲烷阿托品)	NaAc-HAc (pH6)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	TBP 切口消失	用过量 TBP 沉淀胃疡平(MBP) MBP+TBP→MBP·TBP↓ (pH6.0) Tl^+盐返滴定过量 TBP Tl^++TBP→Tl·TBP↓
	甲硝唑(灭滴灵)	HCl-柠檬酸钠 (pH1.1)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	TBP 切口消失	用过量 TBP 沉淀甲硝唑(MNA) MNA+TBP→MNA·TBP↓ (pH1.1) Tl^+盐返滴定过量 TBP Tl^++TBP→Tl·TBP↓(pH=8～10)
	甲基硫酸新斯的明	NaAc-HAc (pH5.3)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、银汞电极	TBP 切口消失	用过量 TBP 沉淀甲基硫酸新斯的明(NSTS) NSTS+TBP→NSTS·TBP↓ (pH5.3) Tl^+盐返滴定过量 TBP Tl^++TBP→Tl·TBP↓

续表

滴定剂	被测物质	滴定介质	滴定方法	电　极	终点指示方法	滴定步骤提要
四苯硼钠(NaTBP)	柠檬酸维静宁	NaAc-HAc (pH4.3)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	TBP 切口消失	用过量 TBP 沉淀柠檬酸维静宁(PV) PV+TBP→PV·TBP↓ (pH4.3) Tl^+盐返滴定过量 TBP Tl^++TBP→Tl·TBP↓
	磷酸哌嗪	NaAc-HAc (pH5)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	TBP 切口消失	用过量 TBP 沉淀磷酸哌嗪(PP) PP+2TBP→PP·2TBP↓ (pH5) Tl^+盐返滴定过量 TBP Tl^++TBP→Tl·TBP↓
	哌仑西平	NaAc-HAc (pH5.3)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	TBP 切口消失	用过量 TBP 沉淀哌仑西平(Pr) Pr+TBP→Pr·TBP↓ (pH5.3) Tl^+盐返滴定过量 TBP Tl^++TBP→Tl·TBP↓
	盐酸普鲁卡因	NaAc-HAc (pH5.3)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、银汞电极	TBP 切口消失	用过量 TBP 沉淀盐酸普鲁卡因(PC) PC+TBP→PC·TBP↓ (pH5.3) Tl^+盐返滴定过量 TBP Tl^++TBP→Tl·TBP↓
	溴化丙胺太林	NaAc-HAc (pH5.3)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	TBP 切口消失	用过量 TBP 沉淀溴化丙胺太林(PB) PB+TBP→PB·TBP↓ (pH5.3) 用 Tl^+盐返滴定过量 TBP Tl^++TBP→Tl·TBP↓
	盐酸普萘洛尔(心得安)	NaAc-HAc (pH4)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	TBP 切口消失	用过量 TBP 沉淀盐酸普萘洛尔(PP) PP+TBP→PP·TBP↓ (pH4) 用十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)返滴定过量 TBP CTMAB+TBP→CTMAB·TBP↓ (pH6)
	盐酸普萘洛尔	NaAc-HAc (pH3.7)	示波电位滴定法	CPC-TBP-PVC(Pt)膜电极、钨电极	荧光点突然偏移	用过量 TBP 沉淀盐酸普萘洛尔(PP) PP+TBP→PP·TBP↓ (pH3.7) 用氯代十六烷基吡啶(CPC)返滴定过量 TBP CPC+TBP→CPC·TBP↓
	盐酸奎宁	NaAc-HAc (pH5)	微分示波电位滴定法	CPC-TBP-PVC(Pt)膜电极、铂电极	最大峰出现	用过量 TBP 沉淀盐酸奎宁(Q) Q+TBP→Q·TBP↓ (pH5) 用氯代十六烷基吡啶(CPC)返滴定过量 TBP CPC+TBP→CPC·TBP↓
	溴丁东莨菪碱	NaAc-HAc (pH＝5.1～5.3)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	TBP 切口消失	用过量 TBP 沉淀溴丁东莨菪碱(SB) SB+TBP→SB·TBP↓ (pH=5.1～5.3) 用 Tl^+盐返滴定过量 TBP Tl^++TBP→Tl·TBP↓ (pH=8～9)

续表

滴定剂	被测物质	滴定介质	滴定方法	电 极	终点指示方法	滴定步骤提要
四苯硼钠(NaTBP)	维生素 B_1	NaAc-HAc (pH4.5)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	TBP 切口消失	用过量 TBP 沉淀维生素 B_1 (VB_1) $VB_1+TBP \rightarrow VB_1 \cdot TBP\downarrow$ (pH4.5) 用 Tl^+ 盐返滴定过量 TBP $Tl^+ + TBP \rightarrow Tl \cdot TBP\downarrow$
		NaAc-HAc (pH3.7)	示波电位滴定法	CPC-TBP-PVC (Pt) 膜电极、钨电极	荧光点突然偏移	用过量 TBP 沉淀维生素 B_1 (VB_1) $VB_1+TBP \rightarrow VB_1 \cdot TBP\downarrow$ (pH3.7) 用氯代十六烷基吡啶 (CPC) 返滴定过量 TBP $CPC+TBP \rightarrow CPC \cdot TBP\downarrow$
	维生素 B_6	NaAc-HAc (pH3.5)	示波电位滴定法	CPC-TBP-PVC (Pt) 膜电极	出现最大峰	用过量 TBP 沉淀维生素 B_6 (VB_6) $VB_6+TBP \rightarrow VB_6 \cdot TBP\downarrow$ (pH3.5) 用氯代十六烷基吡啶 (CPC) 返滴定过量 TBP $CPC+TBP \rightarrow CPC \cdot TBP\downarrow$
		NaAc-HAc (pH3.4)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、铂电极	TBP 切口消失	用过量 TBP 沉淀维生素 B_6 (VB_6) $VB_6+TBP \rightarrow VB_6 \cdot TBP\downarrow$ (pH3.4) 用 Tl^+ 或氯代十六烷基吡啶 (CPC) 返滴定过量 TBP $Tl^+ + TBP \rightarrow Tl \cdot TBP\downarrow$ 或 $CPC+TBP \rightarrow CPC \cdot TBP\downarrow$
$K_3Fe(CN)_6$	Co^{2+}	甘氨酸-柠檬酸三钠-KOH (pH=9～9.5)	双铂电极示波计时电位滴定法	微铂电极、铂片电极	$Fe(CN)_6^{3-}$ 切口出现	用 $K_3Fe(CN)_5$ 直接滴定 $3Co^{2+}+2Fe(CN)_6^{3-} \rightarrow$ $Co_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow$
	Cu^{2+}	0.1mol·L^{-1} HCl	双铂电极示波计时电位滴定法	微铂电极、铂片电极	$Fe(CN)_6^{3-}$ 切口出现	用 $K_3Fe(CN)_6$ 直接滴定 $3Cu^{2+}+2Fe(CN)_6^{3-} \rightarrow$ $Cu_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow$
	Zn^{2+}	$NH_4Cl-NH_3 \cdot H_2O$ (pH9)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	Zn^{2+} 切口出现	用 Zn^{2+} 盐直接滴定 $3Zn^{2+}+2Fe(CN)_6^{3-} \rightarrow$ $Zn_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow$
Ag^+	叶酸	硼砂缓冲液 (pH7.5) -KNO_3-乙醇	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、银电极	叶酸切口消失	用 $AgNO_3$ 直接滴定叶酸(AF) $AF+2Ag^+ \rightarrow AF \cdot Ag_2\downarrow$
	盐酸小檗碱(黄连素)	$Ba(NO_3)_2$	示波电位滴定法	小银电极、大银电极	荧光点最大位移	用过量 KI 沉淀黄连素(Ber) $Ber+I^- \rightarrow Ber \cdot I\downarrow$ (pH=5.5～6.6) $AgNO_3$ 返滴定过量 I^- $Ag^+ + I^- \rightarrow AgI\downarrow$
	柠檬酸乙胺嗪	NaAc-HAc	一次微分计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	雷氏盐切口消失	用过量雷氏盐(RS)沉淀 DEC $DEC+RS \rightarrow DEC \cdot RS\downarrow$ $AgNO_3$ 返滴定过量雷氏盐 $Ag^+ + RS \rightarrow Ag \cdot RS\downarrow$ (pH=4.5～6.0)
	磺胺噻唑(ST) 磺胺吡啶(SP)	NaAc-HAc-丙酮 (pH=6.5～7)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、银电极	ST 或 SP 切口消失	用 $AgNO_3$ 直接滴定 $ST+Ag^+ \rightarrow ST \cdot Ag\downarrow$ $SP+Ag^+ \rightarrow SP \cdot Ag\downarrow$
	Br^-	NaAc-HAc	电容电流示波计时电位滴定法	微铂电极、钨电极,SCE	示波图正移	$Ag^+ + Br^- \rightarrow AgBr\downarrow$

续表

滴定剂	被测物质	滴定介质	滴定方法	电　极	终点指示方法	滴定步骤提要
Ag^+	Cl^-		小法拉第电流示波计时电位滴定法	微铂电极、铂片电极	示波图收缩	$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$
Tl^+	CrO_4^{2-}	NH_4Ac-乙醇	一次微分示波电位滴定法	汞膜电极、钨电极	Tl^+ 切口出现	用 Tl_2SO_4 直接滴定 $2Tl^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Tl_2CrO_4\downarrow$
	VO_3^-	NH_4Ac-乙醇 (pH7)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	VO_3^- 切口消失	用 Tl_2SO_4 直接滴定 $Tl^+ + VO_3^- \rightarrow TlVO_3\downarrow$
	马钱子碱	NH_4Ac-乙醇 (pH7)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	VO_3^- 切口消失	用过量 NH_4VO_3 沉淀马钱子碱(BR) $BR + 4VO_3^- \rightarrow BR\ (VO_3)_4\downarrow$ (HAc 介质) Tl^+ 盐返滴定过量 VO_3^- $Tl^+ + VO_3^- \rightarrow TlVO_3\downarrow$
Pb^{2+}	PO_4^{3-}	$NaClO_3$-$(CH_2)_6N_4$ (pH=5.1～5.4)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、银汞电极	Pb^{2+} 切口出现	用 $Pb\ (NO_3)_2$ 直接滴定 $3Pb^{2+} + 2PO_4^{3-} \rightarrow Pb_3\ (PO_4)_2\downarrow$
	MoO_4^{2-}	NH_4Ac (pH=5～6)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	Pb^{2+} 切口出现	用 $Pb\ (NO_3)_2$ 直接滴定 $Pb^{2+} + MoO_4^{2-} \rightarrow PbMoO_4\downarrow$ W 用 KF 掩蔽，Ni、Zn、Cu、Cd 不干扰
	WO_4^{2-}	NH_4Ac	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	Pb^{2+} 切口消失	用过量 Pb^{2+} 沉淀 WO_4^{2-} $Pb^{2+} + WO_4^{2-} \rightarrow PbWO_4\downarrow$ EDTA 返滴定过量 Pb^{2+} Pb^{2+} + EDTA → PbEDTA
K_2CrO_4 或 $K_2Cr_2O_7$	Ba^{2+}	NH_4Ac-乙醇	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	K_2CrO_4 切口出现	用 K_2CrO_4 或 $K_2Cr_2O_7$ 直接滴定 $Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow BaCrO_4\downarrow$ Sr^{2+}、Ca^{2+} 不干扰
	SO_4^{2-}	乙二胺-HCl (pH7.8)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	K_2CrO_4 切口出现	用过量 $BaCl_2$ 沉淀 SO_4^{2-} $SO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaSO_4\downarrow$ K_2CrO_4 返滴定过量 Ba^{2+} $Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow BaCrO_4\downarrow$
	Pb^{2+}	NH_4Ac (pH5.4)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	Pb^{2+} 切口消失	用 K_2CrO_4 或 $K_2C_2O_7$ 直接滴定 $Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow PbCrO_4\downarrow$
8-羟基喹啉 (Oxine)	Cu^{2+} Fe^{2+} Zn^{2+}	NaAc-HAc-KCl (pH4.6)	双铂电极示波计时电位滴定法	微铂电极、铂片电极	Oxine 切口出现	用 Oxine 直接滴定 $Cu^{2+} + Ox \rightarrow Cu \cdot Ox\downarrow$
	Al^{3+}	NH_4Ac	双铂电极示波计时电位滴定法	微铂电极、铂片电极	Oxine 切口消失	用过量 Oxine 沉淀 Al^{3+}，用 Cu^{2+} 返滴定过量 Oxine
	Mg^{2+}	pH9.5	双铂电极示波计时电位滴定法	微铂电极、铂片电极	Oxine 切口消失	pH9.5 时用过量 Oxine 沉淀 Mg^{2+}，用 Cu^{2+} 返滴定过量 Oxine
	Mo^{6+}	NaAc-HAc (pH4.6)	双铂电极示波计时电位滴定法	微铂电极、铂片电极	Oxine 切口消失	用过量 Oxine 沉淀 Mo^{6+}，用 Cu^{2+} 返滴定过量 Oxine

续表

滴定剂	被测物质	滴定介质	滴定方法	电　极	终点指示方法	滴定步骤提要
8-羟基喹啉（Oxine）	WO_4^{2-}	NaAc-HAc（pH5.6）	一次微分示波计时电位滴定法	微铂电极、铂片电极	Oxine 切口消失	用过量 Oxine 沉淀 WO_4^{2-} $WO_4^{2-}+2Ox+4H^+ \rightarrow WO_2(Ox)_2\downarrow+2H_2O$ (pH5.6) Cu^{2+}盐返滴定过量 Oxine $Cu^{2+}+Ox \rightarrow CuOx\downarrow$
	VO_3^-	NaAc-HAc（pH=5～5.5）	一次微分示波计时电位滴定法	微铂电极、铂片电极	Oxine 切口消失	用过量 Oxine 沉淀 VO_3^- $VO_3^-+2Ox+3H^+ \rightarrow VO(OH)(Ox)_2\downarrow+H_2O$ 用 Cu^{2+}盐返滴定过量 Oxine $Cu^{2+}+Ox \rightarrow CuOx\downarrow$
铜试剂（DDTC）	Cu^{2+}、Cd^{2+}、Pb^{2+}、In^{3+}、Zn^{2+}、Hg^{2+}、Fe^{3+}、Ni^{2+}	NaAc-HAc-KCl（pH4.6）	双极化电极示波计时电位滴定法	两微铂电极	DDTC 切口出现	用 DDTC 直接滴定金属离子
丁二肟（DMG）	Ni^{2+}	NH_4Cl-$NH_3\cdot H_2O$（pH9）	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	DMG 切口出现	DMG 直接滴定 $2DMG+Ni^{2+} \rightarrow Ni(DMG)_2\downarrow$ 大量 Cu、Co 应除去
水杨醛肟	Cu^{2+}	NH_4Cl-NH_4HF_2-HAc-乙醇	一次微分示波计时电位滴定法	悬汞电极、汞膜电极	水杨醛肟切口消失	用过量水杨醛肟沉淀 Cu^{2+}，Cu^{2+}盐返滴定过量水杨醛肟（SCO） $Cu^{2+}+2SCO \rightarrow Cu(SCO)_2\downarrow$

第三节　示波酸碱滴定法

利用示波图上切口的出现或消失指示酸碱滴定终点的方法，称为示波酸碱滴定法。

一、示波酸碱滴定指示剂

用于示波酸碱滴定的指示剂有两大类，一是金属离子，二是有机化合物（包括常用的酸碱指示剂）。表 14-5 列出示波酸碱滴定用指示剂名称、在 KCl 介质中切口消失或出现的 pH、典型的示波图形等。

表 14-5　示波酸碱滴定指示剂

指示剂种类		指示剂名称	指示剂变色范围 pH	切口出现时的 pH①	切口消失时的 pH①	典型示波图形
有机指示剂	1	甲基橙	3.0～4.4	3.50	3.30	
	2	金莲橙 O	11.0～13.0	3.60	3.30	
	3	甲基红	4.4～6.2	3.60	3.41	
	4	碱性菊橙	4.0～7.0	3.38	3.20	

续表

指示剂种类		指示剂名称	指示剂变色范围 pH	切口出现时的 pH①	切口消失时的 pH①	典型示波图形
有机指示剂	5	中性红	6.8～8.0	3.60	3.29	
	6	刚果红	3.0～5.2	3.50	3.30	
	7	桔黄 I	7.6～8.9	3.62	3.25	
	8	桔黄 G	11.5～14.0	3.40	3.30	
	9	亮黄	6.4～9.4	3.40	3.31	
	10	姜黄素	7.4～9.2	3.65	3.39	
	11	酚酞	8.2～10.0	3.50	3.30	
	12	百里酚酞	9.4～10.6	3.70	3.60	
	13	酚红	6.8～8.0	3.60	3.40	
	14	溴甲酚绿	3.8～5.4	3.70	3.55	
	15	百里酚蓝	1.8～2.8	3.60	3.40	
	16	对二甲苯酚蓝	1.2～2.8	3.40	3.35	

续表

指示剂种类		指示剂名称	指示剂变色范围 pH	切口出现时的 pH[①]	切口消失时的 pH[①]	典型示波图形
有机指示剂	17	溴甲酚紫	5.2～6.8	3.60	3.40	
	18	溴百里酚	6.0～7.6	3.70	3.50	
	19	对硝基酚	5.6～7.6	3.60	3.40	
	20	间硝基酚	6.8～8.4	3.60	3.40	
	21	对苯二酚		9.60	9.40	
	22	顺丁烯二酸		3.20	3.80	
	23	荧光素钠		3.60	3.50	
	24	苯胺		11.15		
	25	对羟基苯甲醛			≥11.40[②]	
	26	二甲酚橙		≥10.60[②]		
	27	邻硝基酚		≥11.40[②]		
	28	邻苯二胺		≥10.60[②]		

续表

指示剂种类		指示剂名称	指示剂变色范围 pH	切口出现时的 pH①	切口消失时的 pH①	典型示波图形
金属指示剂	29	$ZnCl_2$		9.00	9.40	
	30	$GaCl_3$		3.50	3.70	
	31	$EuCl_3$		3.50	3.62	
	32	$InCl_3$		3.70	4.15	
	33	$PbCl_2$			11.30	

① 指示剂切口变化的 pH 与底液化学组成及指示剂用量有关。

② 表中 * 表示该试剂在 d^2E/dt^2-E 曲线上切口出现或消失时的 pH。

二、示波酸碱滴定法的应用

表 14-6 列出示波酸碱滴定法测定某些物质（特别是药物）的方法与条件。

表 14-6 示波酸碱滴定法测定某些物质的方法与条件

滴定剂	被测物质	指示剂	滴定方法	电 极	终点指示方法	滴定步骤提要
HAc	$NH_3 \cdot H_2O$	刚果红	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	刚果红切口消失	20ml 待测溶液中加 1gKCl 和 0.6g NH_4Ac 作电解质
HCl	Na_2CO_3	Zn^{2+}（第一等当点）	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	Zn^{2+} 切口出现	$Na_2CO_3+H^+ \rightarrow NaHCO_3+Na^+$ 40ml 溶液中加入 1gKCl 和 5ml 乙醇（终点 pH8.40）
		刚果红（第二等当点）		汞膜电极、钨电极	刚果红切口消失或 Ga^{3+} 切口出现	$HCO_3^-+H^+ \rightarrow H_2O+CO_2\uparrow$（终点 pH3.50）
	氨基比林	金莲橙 O		汞膜电极、钨电极	金莲橙 O 切口消失	40ml 溶液加入 1gKCl 作电解质（终点 pH3.30）
	荧光素钠	荧光素钠自身		汞膜电极、银汞电极	荧光素钠切口出现	40ml 总体积中含 1gKCl
	苯甲酸钠	刚果红		汞膜电极、钨电极	刚果红切口消失	终点 pH2.91（21℃）
	柠檬酸钠	甲基橙		汞膜电极、银汞电极	甲基橙切口消失	终点 pH2.78（20℃）
	水杨酸钠	0.1%刚果红		汞膜电极、钨电极	刚果红切口消失	终点 pH2.78（21℃）

续表

滴定剂	被测物质	指示剂	滴定方法	电　极	终点指示方法	滴定步骤提要
HCl	烟酰胺	0.1%溴甲酚绿	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	刚果红切口消失	终点 pH2.73（21℃）
	苯巴比妥钠	0.1%桔黄Ⅱ			桔黄Ⅱ切口消失	终点 pH4.15
	苯妥英钠	苯妥英钠自身			苯妥英钠切口消失	
$NH_3 \cdot H_2O$	HAc	刚果红	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	刚果红切口出现	
KOH	H_3BO_3	0.6%苯胺	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	苯胺切口出现	40ml 待测溶液中加 1gKCl 作电解质（终点 pH11.04）
		0.4%荧光素钠			荧光素钠切口出现	终点 pH11.20
	阿托品	苯胺	高次微分示波计时电位滴定法		苯胺切口出现	40ml 溶液中加入 1gKCl 作电解质（终点 pH10.90）
	柠檬酸乙胺嗪	对苯二酚	高次微分示波计时电位滴定法		对苯二酚切口消失	50ml 总体积中含 1.5gKCl（终点 pH10.0）
	盐酸苯海拉明	苯海拉明自身	一次微分示波计时电位滴定法		苯海拉明切口出现	
	盐酸麻黄碱	$PbCl_2$ 溶液	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、银汞电极	Pb^{2+} 切口消失	40ml 溶液中含 1gKCl 作电解质（终点 pH10.90）
	盐酸氯酯醒	4%荧光素钠	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	荧光素钠切口出现	终点 pH11.20
	扑热息痛	0.4%荧光素钠	高次微分示波计时电位滴定法		荧光素钠切口出现	终点 pH11.60
	苯酚	0.6%苯胺	高次微分示波计时电位滴定法		苯胺切口出现	50ml 待测溶液加 1gKCl 作电解质（终点 pH11.3）
	苯酚	0.4%荧光素钠	高次微分示波计时电位滴定法		荧光素钠切口出现	终点 pH11.34
	吡哌酸	吡哌酸自身	高次微分示波计时电位滴定法		吡哌酸切口消失	终点 pH10.50
	柠檬酸哌嗪	0.6%苯胺	高次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、银电极	苯胺切口出现	终点 pH11.16
	盐酸普鲁卡因	普鲁卡因自身	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	普鲁卡因切口出现	终点 pH10.50
	盐酸异丙嗪	盐酸异丙嗪自身	一次微分示波计时电位滴定法		异丙嗪切口出现	
	普萘洛尔（心得安）	普萘洛尔自身	一次微分示波计时电位滴定法		普萘洛尔切口出现	终点 pH=9.91
	维生素 B_6	二甲酚橙	高次微分示波计时电位滴定法		二甲酚橙切口出现	终点 pH=10.5

续表

滴定剂	被测物质	指示剂	滴定方法	电　极	终点指示方法	滴定步骤提要
KOH	维生素 B_6	(不用指示剂)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、银电极	维生素 B_6 切口消失	
	维生素 C		一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	维生素 C 切口出现，示波图形发生突变	

第四节　示波络合滴定法

利用示波图上切口的变化来指示络合滴定终点的方法，称为示波络合滴定法。其中的示波图可以是金属离子（被滴定离子）的，可以是络合剂的，也可以是指示剂的。这里的指示剂不是一般络合滴定用的指示剂，而是另外加到溶液中的少量金属离子，该金属离子的示波图切口变化明显。

一、示波络合滴定法常用滴定剂

表 14-7 列出了示波络合滴定法常用滴定剂及典型示波图形。

表 14-7　示波络合滴定法常用滴定剂

滴定剂[①]	滴定方法	电　极	典型示波图形	
			终点前	终点后
EDTA	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极		
EDTA	微铂电极示波计时电位滴定法	微铂电极、铂片电极		
EDTA	双极化电极示波计时电位滴定法	微铂电极、铂片电极		
EGTA	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	—	—
DTPA	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极		
CyDTA	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极		

续表

滴定剂①	滴定方法	电　极	典型示波图形	
			终点前	终点后
Zn（Ⅱ）	一次微分示波计时电位返滴定法	汞膜电极、钨电极		
Sn（Ⅱ）	一次微分示波计时电位返滴定法	汞膜电极、钨电极		

① EDTA——乙二胺四乙酸；EGTA——乙二醇二乙醚二胺四乙酸；DTPA——二乙基三胺五乙酸；CyDTA——1,2-二胺基环己烷四乙酸。

二、示波络合滴定法的应用

表 14-8　示波络合滴定法测定某些物质的方法与条件

滴定剂	被测物质	滴定介质	滴定方法	电　极	终点指示方法	滴定步骤提要
EDTA	Ga(Ⅲ)	$(NH_4)_2SO_4$ + NH_3 (pH=11)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	Ga(Ⅲ)切口消失 Zn(Ⅱ)切口出现	直接滴定 Ga^{3+}+EDTA→$Ga(EDTA)^{3+}$ 返滴定 Ga^{3+}+EDTA(过量)→ $Ga(EDTA)^{3+}$+EDTA →EDTA+Zn^{2+}→$Zn(EDTA)^{2+}$
	Zn(Ⅱ)	NH_4Cl + NH_3 (pH=9)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	Zn(Ⅱ)切口消失	Zn^{2+}+EDTA→$Zn(EDTA)^{2+}$
	Al(Ⅲ)	乙酸盐缓冲液 (pH=5.8)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	Zn(Ⅱ)切口消失	返滴定 Al^{3+}+EDTA(过量)→ $Al(EDTA)^{3+}$+EDTA EDTA+Zn^{2+}→$Zn(EDTA)^{2+}$
	Fe(Ⅲ)	HCl-KCl (pH=1.8～2.0)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	Sn(Ⅱ)切口消失	返滴定 Fe^{3+}+EDTA(过量)→ $Fe(EDTA)^{3+}$+EDTA EDTA+Sn^{2+}→$Sn(EDTA)^{2+}$
		HAc-NH_4Ac (pH=5.8)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	Zn(Ⅱ)切口消失	返滴定 Fe^{3+}+EDTA(过量)→ $Fe(EDTA)^{3+}$+EDTA EDTA+Zn^{2+}→$Zn(EDTA)^{2+}$
	稀土总量	HAc-NH_4Ac (pH=6～6.5)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	EDTA 切口出现	稀土离子+EDTA→稀土离子(EDTA)
	Ni(Ⅱ)	$Na_2B_4O_7$-NaAc-HAc (pH=7.5～8.0)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	EDTA 切口出现	Ni^{2+}+EDTA→$Ni(EDTA)^{2+}$
	Co(Ⅱ)	$Na_2B_4O_7$-NaAc-HAc (pH=7.5～8.0)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	EDTA 切口出现	Co^{2+}+EDTA→$Co(EDTA)^{2+}$
	Mn(Ⅱ)	$Na_2B_4O_7$-NaAc-HAc (pH=7.5～8.0)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	EDTA 切口出现	Mn^{2+}+EDTA→$Mn(EDTA)^{2+}$

续表

滴定剂	被测物质	滴定介质	滴定方法	电　极	终点指示方法	滴定步骤提要
EDTA	Cu(Ⅱ)	HAc-NaAc-2×10^{-3}mol·L^{-1} KBr (pH=4.5)	微铂电极示波计时电位滴定法	微铂电极、铂片电极	Cu(Ⅱ)切口消失	Cu^{2+}+EDTA→$Cu(EDTA)^{2+}$
		NH_3-NH_4Cl-4×10^{-3}mol·L^{-1} SCN^- (pH=10)	微铂电极示波计时电位滴定法	微铂电极、铂片电极	Cu(Ⅱ)切口消失	Cu^{2+}+EDTA→$Cu(EDTA)^{2+}$
	Pb(Ⅱ)	HAc-NaAc-2×10^{-3}mol·L^{-1} KBr	微铂电极示波计时电位滴定法	微铂电极、铂片电极	Pb(Ⅱ)切口消失	Pb^{2+}+EDTA→$Pb(EDTA)^{2+}$
	Zn(Ⅱ)	HAc-NaAc-2×10^{-3}mol·L^{-1} KBr	微铂电极示波计时电位滴定法	微铂电极、铂片电极	Zn(Ⅱ)切口消失	Zn^{2+}+EDTA→$Zn(EDTA)^{2+}$
	Cd(Ⅱ)	HAc-NaAc-2×10^{-3}mol·L^{-1} KBr	微铂电极示波计时电位滴定法	微铂电极、铂片电极	Cd(Ⅱ)切口消失	Cd^{2+}+EDTA→$Cd(EDTA)^{2+}$
	In(Ⅲ)	HAc-NaAc-2×10^{-3}mol·L^{-1} KBr	微铂电极示波计时电位滴定法	微铂电极、铂片电极	In(Ⅲ)切口消失	In^{3+}+EDTA→$Zn(EDTA)^{3+}$
		氯乙酸-NaAc-KCl (pH=2.0)	双极化电极示波计时电位滴定法	双微铂电极	EDTA 切口出现	In^{3+}+EDTA→$Zn(EDTA)^{3+}$
	Ga(Ⅲ)	氯乙酸-NaAc-KCl (pH=2.6)	双极化电极示波计时电位滴定法	双微铂电极	EDTA 切口出现	Ga^{3+}+EDTA→$Ga(EDTA)^{3+}$
	Zn(Ⅱ)	HAc-NaAc-KCl (pH=4.5)	双极化电极示波计时电位滴定法	双微铂电极	EDTA 切口出现	Zn^{2+}+EDTA→$Zn(EDTA)^{2+}$
	Ni(Ⅱ)	HAc-NaAc-KCl (pH=5.5)	双极化电极示波计时电位滴定法	双微铂电极	EDTA 切口出现	Ni^{2+}+EDTA→$Ni(EDTA)^{2+}$
		NH_3-NH_4Cl (pH=9.0)	高次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	Ni(Ⅱ)切口消失	Ni^{2+}+EDTA→$Ni(EDTA)^{2+}$
	Co(Ⅱ)	HAc-NaAc (pH=5.0)	高次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	Co(Ⅱ)切口消失	Co^{2+}+EDTA→$Co(EDTA)^{2+}$
	Zn(Ⅱ)	HAc-NaAc (pH=5.5)	高次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	Zn(Ⅱ)切口消失	Zn^{2+}+EDTA→$Zn(EDTA)^{2+}$
		HAc-NaAc-4×10^{-3}mol·L^{-1} KBr	高次微分示波计时电位滴定法	铂电极、铂片电极	Zn(Ⅱ)切口消失	Zn^{2+}+EDTA→$Zn(EDTA)^{2+}$
	Cu(Ⅱ)	HAc-NaAc-2×10^{-3}mol·L^{-1} NH_4SCN (pH=10)	高次微分示波计时电位滴定法	铂电极、铂片电极	Cu(Ⅱ)切口消失	Cu^{2+}+EDTA→$Cu(EDTA)^{2+}$
		HAc-NaAc+约0.05mol·L^{-1} KBr (pH=4.7)	电流反馈示波计时电位滴定法	微铂电极、铂片电极	Cu(Ⅱ)切口消失	Cu^{2+}+EDTA→$Cu(EDTA)^{2+}$

续表

滴定剂	被测物质	滴定介质	滴定方法	电　极	终点指示方法	滴定步骤提要
EDTA	Pb(Ⅱ)	HAc-NaAc＋约0.02mol·L^{-1} KBr (pH=4.7)	电流反馈示波计时电位滴定法	微铂电极、铂片电极	Pb(Ⅱ)切口消失	$Pb^{2+}+EDTA \rightarrow Pb(EDTA)^{2+}$
	Zn(Ⅱ)	HAc-NaAc＋5×10^{-3}mol·L^{-1} KBr (pH=4.7)	电流反馈示波计时电位滴定法	微铂电极、铂片电极	Zn(Ⅱ)切口消失	$Zn^{2+}+EDTA \rightarrow Zn(EDTA)^{2+}$
		HAc-NaAc (pH=4.7)	电流反馈示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	Zn(Ⅱ)切口消失	$Zn^{2+}+EDTA \rightarrow Zn(EDTA)^{2+}$
	Ni(Ⅱ)	NH_3-NH_4Cl_4 (pH=9.0)	电流反馈示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	Ni(Ⅱ)切口消失	$Co^{2+}+EDTA \rightarrow Co(EDTA)^{2+}$
	Co(Ⅱ)	HAc-NaAc (pH=4.7)	电流反馈示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	Co(Ⅱ)切口消失	$Co^{2+}+EDTA \rightarrow Co(EDTA)^{2+}$
		1mol·L^{-1}六亚甲基四胺	示波电位滴定法	铂片(丝)电极	最大幅度的瞬时电位峰出现	$Co^{2+}+EDTA \rightarrow Co(EDTA)^{2+}$
	Pb(Ⅱ)	1mol·L^{-1}六亚甲基四胺	示波电位滴定法	铂片(丝)电极	最大幅度的瞬时电位峰出现	$Pb^{2+}+EDTA \rightarrow Pb(EDTA)^{2+}$
	Co(Ⅱ)	1mol·L^{-1}六亚甲基四胺	示波电位滴定法	铂片(丝)电极	最大幅度的瞬时电位峰出现	$Co^{2+}+EDTA \rightarrow Co(EDTA)^{2+}$
	Ni(Ⅱ)	1mol·L^{-1}六亚甲基四胺	示波电位滴定法	铂片(丝)电极	最大幅度的瞬时电位峰出现	$Ni^{2+}+EDTA \rightarrow Ni(EDTA)^{2+}$
	Mn(Ⅱ)	1mol·L^{-1}六亚甲基四胺	示波电位滴定法	铂片(丝)电极	最大幅度的瞬时电位峰出现	$Mn^{2+}+EDTA \rightarrow Mn(EDTA)^{2+}$
	Bi(Ⅲ)	HNO_3 (pH＜1.5)	示波电位滴定法	铂片(丝)电极	最大幅度的瞬时电位峰出现	$Bi^{3+}+EDTA \rightarrow Bi(EDTA)^{3+}$
	Mn(Ⅱ)	HAc-NaAc 加少量盐酸羟胺 (pH=6.0)	金电极示波极谱滴定法	微金电极、铂片电极	Mn(Ⅱ)切口消失	$Mn^{2+}+EDTA \rightarrow Mn(EDTA)^{2+}$
	Fe(Ⅱ)	HAc-NaAc (pH=6.0)	金电极示波极谱滴定法	微金电极、铂片电极	Fe(Ⅱ)切口消失	$Fe^{2+}+EDTA \rightarrow Fe(EDTA)^{2+}$
	Co(Ⅱ)	NH_4Ac 5滴0.1mol·$L^{-1}Na_2S_2O_3$	金电极示波极谱滴定法	微金电极、铂片电极	Co(Ⅱ)切口消失	$Co^{2+}+EDTA \rightarrow Co(EDTA)^{2+}$
	Ni(Ⅱ)	NH_3-NH_4Cl 15滴0.05 mol·L^{-1}KSCN (pH=9.0)	金电极示波极谱滴定法	微金电极、铂片电极	Ni(Ⅱ)切口消失	$Ni^{2+}+EDTA \rightarrow Ni(EDTA)^{2+}$
	Hg(Ⅱ)	HAc-NaAc 5滴0.01mol·L^{-1}KBr (pH=6.0)	金电极示波极谱滴定法	微金电极、铂片电极	Hg(Ⅱ)切口消失	$Hg^{2+}+EDTA \rightarrow Hg(EDTA)^{2+}$

续表

滴定剂	被测物质	滴定介质	滴定方法	电　极	终点指示方法	滴定步骤提要
EDTA	Ti(Ⅳ)	HNO_3-2×10^{-3} mol·L^{-1}KBr+H_2O_2 (pH=1～2)	金电极示波极谱滴定法	微金电极、铂片电极	Bi(Ⅲ)切口出现	返滴定 Ti^{4+}+EDTA 过量→ $Ti(EDTA)^{4+}$+EDTA EDTA+Bi^{3+}→$Bi(EDTA)^{3+}$
EGTA	Ca(Ⅱ)	NH_3-NH_4Cl (pH=10.0)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	Zn(Ⅱ)切口消失	Ca^{2+}+Zn^{2+}+EDTA→ $Ca(EDTA)^{2+}$+$Zn(EDTA)^{2+}$ 30 倍 Mg^{2+}不干扰
EGTA+EDTA	Cd(Ⅱ), Zn(Ⅱ)连测	NH_3-NH_4Cl (pH=10.0)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	Cd(Ⅱ), Zn(Ⅱ)切口消失	Cd^{2+}+Zn^{2+}+EDTA→ $Cd(EGTA)^{2+}$+Zn^{2+} Zn^{2+}+EDTA→$Zn(EDTA)^{2+}$
EGTA	Cd(Ⅱ)	NH_3-NH_4Cl (pH=10.0)	高次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	Cd(Ⅱ)切口消失	Cd^{2+}+EGTA→$Cd(EGTA)^{2+}$
DTPA	Bi(Ⅲ)	HNO_3-3×10^{-3} mol·L^{-1}KBr (pH=1.2)	微铂电极示波计时电位滴定法	微铂电极、铂片电极	Bi(Ⅲ)切口消失	Bi^{3+}+DTPA→$Bi(DTPA)^{3+}$
	Cr(Ⅲ)	HNO_3-3×10^{-3} mol·L^{-1}KBr (pH=1.2)	微铂电极示波计时电位滴定法	微铂电极、铂片电极	Bi(Ⅲ)切口消失	返滴定 Cr^{3+}+DTPA(过量)→ $Gr(DTPA)^{3+}$+DTPA DTPA+Bi^{3+}→$Bi(DTPA)^{3+}$
	Th(Ⅳ)	氯乙酸-NaAc-KCl (pH=2.0)	双极化电极示波计时电位滴定法	微铂电极、铂片电极	Bi(Ⅲ)切口消失	Th^{4+}+CyDTA→$Th(CyDTA)^{4+}$
	Re(Ⅲ)	氯乙酸-NaAc-KCl (pH=2.0)	双极化电极示波计时电位滴定法	微铂电极、铂片电极	Bi(Ⅲ)切口消失	Rc^{3+}+CyDTA→$Rc(CyDTA)^{3+}$
	Re(Ⅲ)	HAc-NaAc (pH5.5)	高次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	R(Ⅲ)切口消失	Re^{3+}+CyDTA→$Rc(CyDTA)^{3+}$
	Bi(Ⅲ)	KNO_3-4×10^{-3} mol·L^{-1}KBr (pH=1～2)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	Bi(Ⅲ)切口消失	Bi^{3+}+DTPA→$Bi(DTPA)^{3+}$
	稀土离子	HAc-NaAc (pH7.0)	一次微分示波计时电位返滴定法	汞膜电极、钨电极	DTPA 切口出现	稀土离子+DTPA→稀土离子(DTPA)
	Co(Ⅱ)	HAc-NaAc (pH=6～6.5)	一次微分示波计时电位返滴定法	汞膜电极、钨电极	DTPA 切口出现	Co^{2+}+DTPA→$Co(DTPA)^{2+}$
CyDTA	Mn(Ⅱ)	HAc-NaAc (pH=6～6.5)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	CyDTA 切口出现	Mn^{2+}+CyDTA→$Mn(CyDTA)^{2+}$
	稀土离子	HAc-NaAc (pH=6～6.5)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	CyDTA 切口出现	稀土离子+CyDTA→稀土离子(CyDTA)
	Ca(Ⅱ)	NH_3-NH_4Cl (pH=9.5～10)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	CyDTA 切口出现	Ca^{2+}+CyDTA→$Ca(CyDTA)^{2+}$
	Sr(Ⅱ)	NH_3-NH_4Cl (pH=9.5～10)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	CyDTA 切口出现	Sr^{2+}+CyDTA→$Sr(CyDTA)^{2+}$

续表

滴定剂	被测物质	滴定介质	滴定方法	电　极	终点指示方法	滴定步骤提要
CyDTA	Mg(Ⅱ)	NH_3-NH_4Cl (pH=9.5～10)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	CyDTA 切口出现	Mg^{2+}+CyDTA→Mg(CyDTA)$^{2+}$
	Mn(Ⅱ)	HAc-NaAc + KCl (pH5.5)	双极化电极示波计时电位滴定法	双微铂电极	CyDTA 切口出现	Mn^{2+}+CyDTA→Mn(CyDTA)$^{2+}$
	Cd(Ⅱ)	HAc-NaAc + KCl (pH5.5)	双极化电极示波计时电位滴定法	双微铂电极	CyDTA 切口出现	Cd^{2+}+CyDTA→Cd(CyDTA)$^{2+}$
	Cd(Ⅱ)	HAc-NaAc-0.04mol·L^{-1} KBr (pH5.5)	高次微分示波计时电位滴定法	铂电极、铂片电极	Cd(Ⅱ)切口消失	Cd^{2+}+CyDTA→Cd(CyDTA)$^{2+}$
	Mn(Ⅱ)	HAc-NaAc (pH5.5)	高次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极	Mn(Ⅱ)切口消失	Mn^{2+}+CyDTA→Mn(CyDTA)$^{2+}$
	Fe(Ⅲ)	HAc-NaAc-2×10^{-3}mol·L^{-1} KBr (pH=4～5)	微铂电极示波计时电位滴定法	微铂电极、铂片电极	Fe(Ⅲ)切口消失	Fe^{3+}+CyDTA→Fe(CyDTA)$^{3+}$
HEDTA (乙二胺-N-羟基-N N',N''-三乙酸)	Co(Ⅱ)	HAc-NaAc-KCl (pH5.5)	双极化电极示波计时电位滴定法	双微铂电极	HEDTA 切口出现	Co^{2+}+HEDTA→Co(HEDTA)$^{2+}$
Zn(Ⅱ)	Fe(Ⅲ)	HAc-NH_4Ac (pH5.8)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	Zn(Ⅱ)切口出现	返滴定 Fe^{3+}+EDTA(过量)→Fe(EDTA)$^{3+}$+EDTA EDTA+Zn^{2+}→Zn(EDTA)$^{2+}$
Sn(Ⅱ)	Fe(Ⅲ)	HCl-KCl (pH=1.8～2.0)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	Sn(Ⅱ)切口出现	返滴定 Fe^{3+}+EDTA(过量)→Fe(EDTA)$^{3+}$+EDTA EDTA+Sn^{2+}→Sn(EDTA)$^{2+}$
CdI_2	二巯基丁二钠 (CMS-Na_2)	NH_3-NH_4^+ (pH10)	一次微分示波计时电位滴定法	汞膜电极、钨电极	DMS-Na_2 切口变化	DMS-Na_2 + Cd^{2+} → Cd(DMS-Na_2)$^{2+}$

第五节　示波氧化还原滴定法

利用氧化剂或还原剂的示波图形变化来指示氧化还原滴定终点的方法，称为示波氧化还原滴定法。

一、示波氧化还原滴定法常用滴定剂

表 14-9　示波氧化还原滴定法常用滴定剂及典型示波图形

滴定剂	滴定方法	电　极	典型示波图形	
			终点前	终点时
I_2	小法拉第电流双铂电极示波计时电位滴定法	微铂电极、铂片电极		

续表

滴定剂	滴定方法	电　极	典型示波图形	
			终点前	终点时
$KBrO_3(Br_2)$	小法拉第电流双铂电极示波计时电位滴定法	微铂电极、铂片电极		
$K_3Fe(CN)_6$	小法拉第电流两铂电极示波计时电位滴定法	微铂电极、铂片电极（两电极面积比约为1∶30）		
$NaNO_2$	小法拉第电流双铂电极示波计时电位滴定法	微铂电极、铂片电极（两电极面积比约为1∶2500和1∶70）	氧化反应 还原反应 叠氮化反应 亚硝化反应 重氮化反应	

二、示波氧化还原滴定法的应用

表 14-10　示波氧化还原滴定法测定某些物质的方法与条件

滴定剂	被测物质	滴定介质	滴定方法	电　极	终点指示方法	滴定步骤提要
$Ce(SO_4)_2$	葡萄糖酸亚铁	(0.15～0.2) $mol\cdot L^{-1}H_2SO_4$	双指示电极示波电位滴定法	微铂电极、大铂片电极	荧光点最大位移	$Fe^{2+}+Ce^{4+}\rightarrow Fe^{3+}+Ce^{3+}$

续表

滴定剂	被测物质	滴定介质	滴定方法	电　极	终点指示方法	滴定步骤提要
$Ce(SO_4)_2$	富马酸亚铁	0.5mol·L^{-1} H_2SO_4	双指示电极示波电位滴定法	微铂电极、大铂片电极	荧光点最大位移	$Fe^{2+}+Ce^{4+} \rightarrow Fe^{3+}+Ce^{3+}$
	柠檬酸铁	(0.15～0.2) mol·$L^{-1}$$H_2SO_4$				$2Fe^{3+}+Zn \rightarrow 2Fe^{2+}+Zn^{2+}$ $Fe^{2+}+Ce^{4+} \rightarrow Fe^{3+}+Ce^{3+}$
I_2	二巯基丙醇	KI	微分示波电位滴定法	铂电极、钨电极	荧光点移动最大处	
		KI	双指示电极示波电位滴定法	微铂电极、铂片电极	荧光点突然移动	
$KBrO_3$	As（Ⅲ）	2mol·L^{-1}HCl	小法拉第电流双铂电极示波计时电位滴定法	微铂电极、铂电极	As^{3+}切口消失	
	Tl（Ⅰ）			微铂电极、铂电极	示波图形突然增大	
	维生素C	HCl-KBr	小法拉第电流双铂电极示波计时电位滴定法	微铂电极、铂电极	示波图形突然缩小	$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O$ $C_6H_8O_6+Br_2 \rightarrow C_6H_6O_6+2HBr$
	奎宁	HCl-KBr	小法拉第电流双铂电极示波计时电位滴定法	微铂电极、铂电极	示波图形缩小	先用过量$KBrO_3$与奎宁反应，再用过量抗坏血酸标准溶液破坏过量$KBrO_3$，最后用$KBrO_3$标准溶液滴定过量抗坏血酸
	苯亚磺酸钠		小法拉第电流双铂电极示波计时电位滴定法	微铂电极	示波图形伸缩	
	异烟肼	(2～4) mol·L^{-1}HCl-KBr	小法拉第电流双铂电极示波计时电位滴定法	铂电极、铂或钨电极	示波图形由大变小，切口出现	$3C_5NCONHNH_2 + 2KBrO_3 \rightarrow 3C_5NCOOH + 3N_2\uparrow + 3H_2O + 2KBr$
	水杨酸	HCl-KBr	小法拉第电流双铂电极示波计时电位滴定法	微铂电极、铂片电极	示波图形变形，切口出现	先加过量$KBrO_3$，待Br_2与水杨酸反应完全后再定量加入异烟肼消除剩余的Br_2，最后用$KBrO_3$滴定过量异烟肼
$K_3Fe(CN)_6$	Fe（Ⅱ）	2mol·L^{-1}HCl	小法拉第电流双铂电极示波计时电位滴定法	微铂电极、铂片电极	$Fe(CN)_6^{3-}$切口出现	$Fe(EDTA)^{2+}+Fe(CN)_6^{3-} \rightarrow Fe(EDTA)^{3+}+Fe(CN)_6^{4-}$ 大量Al^{3+}、Cu^{2+}、Zn^{2+}、Ni^{2+}、Pb^{2+}、Ba^{2+}、Mg^{2+}等不干扰
	Sn（Ⅱ）	K_2HPO_4-EDTA-KOH (pH11)	小法拉第电流双铂电极示波计时电位滴定法	微铂电极、铂片电极	$Fe(CN)_6^{3-}$切口出现，示波图发生移动	CO_2气氛保护，Co^{2+}、Ni^{2+}、Fe^{2+}、Cu^{2+}等离子干扰
	SO_3^{2-}	3mol·L^{-1} KOH，OsO_4，催化剂，60℃，通N_2除氧	小法拉第电流双铂电极示波计时电位滴定法	微铂电极、铂片电极	$Fe(CN)_6^{3-}$切口出现，示波图形发生位移	$SO_3^{2-}+2Fe(CN)_6^{3-}+2OH^- \rightarrow SO_4^{2-}+2Fe(CN)_6^{4-}+H_2O$
	$S_2O_4^{2-}$	0.5mol·L^{-1} KOH，通N_2除氧	小法拉第电流双铂电极示波计时电位滴定法	微铂电极、铂片电极	$Fe(CN)_6^{3-}$切口出现	$S_2O_4^{2-}+2Fe(CN)_6^{3-}+4OH^- \rightarrow 2SO_3^{2-}+2Fe(CN)_6^{4-}+2H_2O$
	盐酸氨基脲	1mol·L^{-1} KOH	小法拉第电流双铂电极示波计时电位滴定法	微铂电极、铂片电极	$Fe(CN)_6^{3-}$切口消失	用氨基脲滴定$K_3Fe(CN)_6$

续表

滴定剂	被测物质	滴定介质	滴定方法	电　极	终点指示方法	滴定步骤提要
$K_3Fe(CN)_6$	抗坏血酸	K_2HPO_4-KH_2PO_4(pH8)-KBr	小法拉第电流双铂电极示波计时电位滴定法	微铂电极、铂片电极	$Fe(CN)_6^{3-}$切口出现	$C_6H_8O_6+2Fe(CN)_6^{3-}+2OH^- \rightarrow C_6H_6O_6+2Fe(CN)_6^{4-}+2H_2O$
	对苯二酚	$2mol\cdot L^{-1}$ HCl，$ZnCl_2$催化剂	小法拉第电流双铂电极示波计时电位滴定法	微铂电极、铂片电极	$Fe(CN)_6^{3-}$切口出现	$OH-C_6H_4-OH + 2Fe(CN)_6^{3-} \rightarrow O=C_6H_4=O + 2Fe(CN)_6^{4-} + 2H^+$
	L-半胱氨酸及其盐	K_2HPO_4-KH_2PO_4(pH7)通N_2除氧	小法拉第电流双铂电极示波计时电位滴定法	微铂电极、铂片电极	$Fe(CN)_6^{3-}$切口出现	$2HSCH_2CH(NH_3^+)COO^- + 2Fe(CN)_6^{3-} \rightarrow [SCH_2CH(NH_3^+)COO]_2+2Fe(CN)_6^{4-}+2H^+$
	异烟肼	$1mol\cdot L^{-1}$ KOH		微铂电极、铂片电极	$Fe(CN)_6^{3-}$切口出现	用异烟肼滴定$K_3Fe(CN)_6$
$NaNO_2$	$Ce(SO_4)_2$		小法拉第电流双铂电极示波计时电位滴定法	微铂电极、铂片电极	$NaNO_2$切口出现	$2Ce^{4+}+NO_2^-+H_2O \rightarrow 2Ce^{3+}+NO_3^-+2H^+$
	$KMnO_4$			微铂电极、铂片电极	$NaNO_2$切口出现	$2MnO_4^-+5NO_2^-+6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+}+5NO_3^-+3H_2O$
	Sn(Ⅱ)	$6mol\cdot L^{-1}$HCl CO_2气氛保护	小法拉第电流双铂电极示波计时电位滴定法	微铂电极、铂片电极	$NaNO_2$切口出现	$2HNO_2+Sn^{2+}+4H^+ \rightarrow N_2O+Sn^{4+}+3H_2O$ 16种常见阳离子Pb^{2+}、Bi^{3+}、As^{3+}、Sb^{3+}、Ni^{2+}、Co^{2+}、Mo^{6+}、Ag^+、V^{3+}、Fe^{3+}、Mn^{2+}、Al^{3+}、Zn^{2+}、Cd^{2+}、Cu^{2+}、Cr^{3+}及阴离子(除I^-、NO_3^-外)不干扰
	氨磺酸	$0.2mol\cdot L^{-1}$ HCl	小法拉第电流双铂电极示波计时电位滴定法	微铂电极、铂片电极	$NaNO_2$切口出现	$NO_2^-+NH_2SO_3H \rightarrow N_2\uparrow+HSO_4^-+H_2O$
	硫酸肼		小法拉第电流双铂电极示波计时电位滴定法	微铂电极、铂片电极	$NaNO_2$切口出现	$H_2NNH_2+2HNO_2 \rightarrow N_2\uparrow+N_2O+3H_2O$
	磺胺、磺胺嘧啶、磺胺甲基异噁唑、氨苯砜、对氨基水杨酸钠、盐酸普鲁卡因、甲氧氯普胺(胃复安)	HCl-KBr	小法拉第电流双铂电极示波计时电位滴定法	微铂电极、铂片电极	示波图形突变	$ArNH_2+HNO_2+HCl \rightarrow (ArN_2)Cl+2H_2O$
	盐酸氨基脲	HCl-KBr	小法拉第电流双铂电极示波计时电位滴定法	平面微铂电极、铂片电极	示波图突然收缩	$H_2NCONHNH_2+HNO_2 \rightarrow H_2NCON_3+2H_2O$
	硝酸氨基胍	HCl-KBr	小法拉第电流双铂电极示波计时电位滴定法	平面微铂电极、铂片电极	示波图突然收缩	$H_2NC(NH)NHNH_2+HNO_2 \rightarrow N_2NC(NH)N_3+2H_2O$
	二苯胺	乙醇-冰醋酸	小法拉第电流双铂电极示波计时电位滴定法	平面微铂电极、铂片电极	示波图形收缩，$NaNO_2$切口出现	C_6H_5-NH-$C_6H_5+HNO_2 \rightarrow C_6H_5$-N(NO)-$C_6H_5+H_2O$

续表

滴定剂	被测物质	滴定介质	滴定方法	电　极	终点指示方法	滴定步骤提要
$NaNO_2$	间苯二酚	HCl	小法拉第电流双铂电极示波计时电位滴定法	平面微铂电极、铂片电极	示波图形收缩，$NaNO_2$切口出现	$C_6H_4(OH)_2+2HNO_2 \rightarrow C_6H_2(OH)_2(NO)_2+2H_2O$
	L-半胱氨酸	HCl	小法拉第电流双铂电极示波计时电位滴定法	平面微铂电极、铂片电极	示波图形收缩，$NaNO_2$切口出现	$HO_2CCH(NH_2)CH_2SH+HNO_2 \rightarrow HO_2CCH(NH_2)CH_2SNO+H_2O$
	达米东	乙醇-HCl	小法拉第电流双铂电极示波计时电位滴定法	平面微铂电极、铂片电极	示波图形收缩，$NaNO_2$切口出现	$(CH_3)_2C(CH_2CO)_2CH_2+HNO_2 \rightarrow (CH_3)_2C(CH_2CO)_2CHNO+H_2O$

参 考 文 献

1　高鸿著．示波极谱滴定．南京：南京江苏科学技术出版社，1985

2　高鸿著．示波滴定．南京：南京大学出版社，1990

3　高鸿著．示波药物分析．成都：四川教育出版社，1992

第十五章　有机化合物定量分析

第一节　试样的分解

有机物中元素的定量分析，通常包括三个步骤：试样的分解[1]，干扰元素的除去及在分解产物中测定元素的含量。

分解有机物的方法，可分干法分解和湿法分解两类，见表 15-1 和表 15-2。

表 15-1　干法分解有机物试样

方法名称	方法要点	适用范围	备注
燃烧管分解法	将试样和适当的氧化物催化剂放在燃烧管中加热分解	测定碳、氢和硫	
真空燃烧法	将试样在抽空的密封燃烧管中借助于填充的氧化铜进行燃烧分解，然后打开燃烧管导入氧气（或空气）烧尽试样，并把燃烧产物送到吸收系统	易爆炸和易挥发的试样以及含氮有机物中碳、氢、氮和卤素的测定	本法特点：(1) 密闭真空管中的燃料能保证不发生爆炸性燃烧；(2) 能防止未燃烧物进入燃烧管外吸收系统；(3) 由于管内填充的氧化铜在试样燃烧时被还原成的金属铜可吸收氮的氧化物，故分析含氮有机物中的碳和氢时，可不必用氮氧化物的吸收剂
空管燃烧法	在无填充氧化剂的空管中很快地通过氧气流，将试样燃烧，常用方法为： (1) 将试样装在一个一端开口，另一端封闭的玻璃套管中，套管放在燃烧管中，使套管开口端背向氧气流而朝向燃烧管末端，然后以与氧气流相反方向移动加热器加热试样。这样，使试样在氧气不足的情况下首先迅速气化和热解，再通以(35～50)ml・min^{-1}的快速氧气流使裂解产物氧化 (2) 用倒“T”字形燃烧管，在管中较宽的直立部分设有挡板，作为热解产物的氧化室，并在氧化室入口填充石棉，可使裂解产物充分氧化	碳、氢、硫、卤素、氧、磷和硅等测定	燃烧和冲洗总共不超过(10～15)min
氧瓶燃烧法	取一硬质锥形瓶，瓶上配有一空心磨口瓶塞，塞下端焊接一粗白金丝或镍铬丝。白金丝（镍铬丝）下端弯成钩形或螺旋形，或做成白金片夹子；将试样用小块无灰滤纸按一定方式包好，挂在白金钩上或夹在白金片夹中。反应瓶中放适当的吸收液，充以氧气，点燃滤纸，立即盖紧瓶塞。试样与滤纸燃烧分解后，分解产物被吸收液吸收，然后用适当的方法测定（液体试样用聚乙烯管、安瓿瓶和石棉制的坩埚，或用纤维素胶带，胶棉覆盖的滤纸漏斗、硝酸	用于卤素、硫、硼、汞、砷、硒、氮等分析以及几种元素的同时测定	

[1] 用放射线法时，不需分解试样。

续表

方法名称	方法要点	适用范围	备注
氧瓶燃烧法	纤维素以及用乙酸纤维素或玻璃纸制成的圆锥状以代替无灰滤纸)		
金属弹分解法	将试样置于金属弹中，通氧后用电流点燃，必要时另加加速剂(对卤素和磷等加硝酸钾；对硫、硅、硼等加高氯酸；对不易完全燃烧的试样加苯甲酸、蔗糖、葡萄糖、乳糖或淀粉等)	用于卤素、磷、硫、硼等测定	对高稳度的有机物，可加金属钠或钾在金属弹中分解
坩埚-火焰灰化法	在铂坩埚中，铁、铝、铜、锡、硅和镁等灰化成氧化物；钠、钾、镁、钙、锶、镉、锰和铝等灰化成硫酸盐(含铅的试样在灰化时须加硝酸以防还原成金属铅和损坏铂坩埚)。用瓷坩埚时，铬灰化成氧化物，银、金和铂灰化成金属状态		
高温火焰燃烧法	先将试样在气化室中气化(气化所用的气体为氧、氮、氩或二氧化碳)，气化产物随着气化气体进入高温火焰中燃烧，燃烧产物用适当的吸收液吸收后测定		
定温灰化法	试样置于坩埚(或皿)中，在定温(500℃～550℃)的高温炉中灰化	适于含锑、铬、钴、铁、钼、锶、锌的试样	
灯法	即直接点燃试样，将燃烧产物用吸收液吸收后测定	适于可燃的石油产品	

表 15-2　湿法分解有机物试样

方法名称	方法要点	适用范围	备注
卡里乌斯(Carius)法	将发烟硝酸加在装有被测有机物质的封闭管中加热氧化	适用于含硫和卤素等有机物试样；尤其适用于挥发性试样	
硝酸-硫酸分解法	加硝酸和硫酸于硫酸消化瓶中加热分解试样	不适于含卤素、砷、汞、锑、硼、锡、硒和锗等挥发性试样	
强磷酸分解法	将有机物试样与强磷酸和适当的氧化剂或还原剂一起加热，有机物中的碳、氢和硫分别转化成二氧化碳、氮和硫化氢，然后测定这些反应产物	不适用于挥发性试样的分解，也不适用于氢和氮的分析	强磷酸是由正磷酸加热浓缩(300℃左右)而得到的粘稠状物，为正磷酸、焦磷酸和三聚合磷酸等的混合物，能在较低温度(250℃～300℃)分解试样
酸-高锰酸钾法	用硝酸-高锰酸钾或硝酸-硫酸-高锰酸钾混合物分解	适用含汞试样	
非水溶剂中用钾或钠分解	在醇(乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇或苄醇)，乙醇胺或液氨中用金属钾或钠分解	适于含卤素试样	

第二节　碳和氢的测定

有机物中碳和氢的测定，一般都是将有机物在氧气或是惰性气流下，经过高温灼烧和氧化剂的氧化，使有机物完全氧化，其中碳定量地转变成二氧化碳，氢定量地转变成水，将干扰元素

用各种方法除去后，以吸收管吸收生成的二氧化碳和水，称重，从而计算出试样中碳和氢的百分含量。因此测定有机物中的碳和氢可分三个步骤：

燃烧分解：应用催化氧化剂及使用适当的灼烧方法；

干扰元素的除去；

燃烧产物的测定是用重量法、容量法及物理方法或物理-化学方法（例如示差热导测定、色谱法和电重量法等）。

测定有机物中碳和氢的化学方法摘要见表 15-3；表 15-4 列出燃烧法常用的催化氧化剂，表 15-5 为除去干扰元素的吸收剂。

一、测定方法

表 15-3　有机化合物中碳和氢的测定法①

被测元素	测定法	催化剂及温度	分解产物的测定	备注
C,H	普莱格耳(Pregl)法：试样在氧气中燃烧	$CuO-PbCrO_4$，Pt；(650～700)℃	CO_2 用烧碱石棉吸收，H_2O 用无水高氯酸镁吸收	用 Ag 除去卤素和硫的氧化物，用 PbO_2(或 MnO_2)除去氮的氧化物；如含碱金属或碱土金属但不含 S 或 P 的试样必须加 $K_2Cr_2O_7$；对含 P 的试样必须强烈加热；误差±0.3%
	林特尔(Lindner)法：试样分解法同上		H_2O 通过氯化氧磷而形成 HCl，然后滴定；CO_2 用过量 $Ba(OH)_2$ 吸收，然后回滴剩余的 $Ba(OH)_2$	误差±0.3%
	柯贝尔(Korbl)改良法：试样在氧气中分解	$AgMnO_4$ 分解产物；(450～500)℃	同普莱格耳法	催化剂寿命长，且能吸收卤素和 SO_2；此法不适于测定含氟化合物
	散堡-马尔休(Sun-dberg-Maresh)法：试样在氦气中分解	CuO-Cu；750℃	H_2O 用 CaC_2 转变成 C_2H_2，C_2H_2 和 CO_2 用气相色谱法测定	测 C 的误差±0.54%；H 的误差±0.21%
	空管法：试样在有挡板的管的氧气中燃烧	(800～900)℃	同普莱格耳法	分析需 30min；用 Ag 除去卤素和 S，用 PbO_2 除去氮的氧化物
	试样在氧气中燃烧		生成的 CO_2 用二甲酰胺-乙醇胺吸收，用 $0.02mol \cdot L^{-1}$ 四丁基氢氧化铵的甲苯-甲醇溶液自动滴定，以百里酚酞为指示剂。水蒸气和余量 CO_2 先用 $CaCl_2$ 吸收，再加热释出 CO_2，用 1,1′-羰基-二咪唑的二甲替甲酰胺溶液吸收，用上法再滴定释出的 CO_2	
	试样与 Co_3O_4 混合，在纯氧中燃烧	Co_3O_4 - Ag (920～950)℃	燃烧产物通过铂石棉，Co_3O_4(在钢玉上)和银，用重量法测定 CO_2 和 H_2O	适于测定含硫的有机硅化合物中的 C 和 H

续表

被测元素	测 定 法	催化剂及温度	分解产物的测定	备 注
C,H	差示热分析：在空气或氮气流中燃烧试样		试样放入置于热电偶检知器上的二氧化硅管中燃烧，另以一空管用相同方法装置和加热，由温度记录器记录放热或吸热峰的改变（热电偶和另一在 CO_2 和 H_2O 吸收管中的热电偶封闭于氧化催化剂中）	
	自动分析仪：在燃烧管中分解试样		用电量法分别测定 CO_2 和 H_2O，按法拉第电解定律和分子式中碳和氢的比例关系计算 C 和 H 的含量	
C	凡·斯莱克-福尔切（Van Slyke-Folch）法：用含发烟硫酸，CrO_3，H_3PO_4 和 HIO_3 的混合物湿法分解试样	氧化剂混合物的沸点	CO_2 用碱性 N_2H_4 溶液吸收，其他气体排出，再用乳酸释放 CO_2，在一定体积下测其压力	分析需 20min；其他元素无干扰；误差：±0.3%
	麦克利特-哈塞特（Mc-Cready-Hassid）改良法：试样如上法氧化		CO_2 用烧碱石棉剂吸收	分析需 30min；结果可与普莱格尔法相比
	氧瓶燃烧法		CO_2 用 NaOH 溶液吸收，用标准酸回滴剩余的 NaOH，酚酞为指示剂	含 N,S,B 和碱金属的化合物能获得很好的结果（但某些含 N 和 S 的化合物误差较大）；含卤素的化合物不能得到满意结果。误差：±0.3%
H	试样与镁粉混合在氢气流中加热分解		生成的 H_2 通过 CuO（700℃）变成水蒸气，用 $Mg(ClO_4)_2$ 吸收，称重	
	试样在氮气流中在 CuO 催化剂上分解	CuO	分解产物在氧气流中完全氧化，再通过钒酸银填料以除去干扰物，生成的 H_2O 用 $Mg(ClO_4)_2$ 吸收，称量	
	以催化氧化法分解试样		生成的 H_2O 使与活性镁反应，测量释出的氢气的体积	

① 本表所列主要为化学分析法，同时也列出一些其他分析方法。

二、燃烧法常用的催化氧化剂

表 15-4 燃烧法测定碳和氢常用的催化氧化剂

名 称	特 性	备 注
氧化铜	为可逆氧化剂，不仅在氧气流中，而且在非氧或混有少量氧的惰性气体流中，亦具有可逆性	经典的为细管状。如制成多孔状的大颗粒（10～20 目），具有很高的氧化效能
四氧化三钴	由氧化钴和三氧化二钴混合组成，为可逆氧化剂。在氧气流中，在较低的温度下就具有很强的催化氧化效能，能使甲烷在 345℃就定量氧化完全；工作温度以 600℃为宜；但有的在温度 850℃时，仍具有良好的氧化效能。工作寿命较长 对含氟、砷、磷、金属等特殊元素的有机化合物燃烧后生成的氧化物抗干扰能力较强	为目前碳、氢分析中广泛应用的一种高效催化氧化剂，但吸收卤素和硫的能力不如高锰酸银热分解产物

续表

名　　称	特　　性	备　　注
高锰酸银的热分解产物①	据化学分析和X射线衍射结构测定等方法研究，此热解产物在温度不超过790℃时，成为Ag : Mn : O = 1 : 1 : (2.6 ～ 2.7)($AgMnO_2$)，其内部结构是金属银成原子状态均匀分散于二氧化锰中，并处于晶格表面的缺陷中形成活性中心，因此对卤素和硫有很强的吸收能力，热分解产物中的二氧化锰在较低的氧化温度(500℃)下，就具有很高的催化氧化性能 缺点：氧化温度太高(>600℃)易分解，而在常用工作温度(500℃)下，对某些难分解的特殊试样，(如硼氮六环，硅氧环，碳硫键的化合物)氧化不完全	不同的热分解方法所得的高锰酸银热分解产物的氧化性能有所差异 与此类似的金属氧化物有钒酸银、重铬酸银、钨酸银等

① 高锰酸银热解产物的制备

(a) 高锰酸银的制备：溶解48.5g高锰酸钾(化学纯)于1000ml蒸馏水中，在水浴中加热使全部溶解；另取硝酸银(化学纯)51g溶于少量蒸馏水中，将此溶液倒入高锰酸钾溶液中，缓缓搅拌数分钟，继续加热至约90℃时，取下，放置，析出的粗制高锰酸银结晶用砂芯漏斗过滤，以400ml蒸馏水洗涤，然后将此结晶溶于1000ml蒸馏水(90℃)中，溶解后立即用砂芯漏斗热过滤，将滤液放置，待结晶析出后过滤，洗数次，在(60～70)℃烘干4h。

(b) 热解产物的制备：将已干燥的高锰酸银(1～2)g放于试管内(注意不要太多，因热解后体积增到原来的(3～4)倍)，小火加热(试管须倾斜45°)分解，即得无定形黑灰色的细粒热解产物，将它在马福炉内(500℃)加热4h，或者放于燃烧管内在(500±50)℃的电炉内加热通氧气4h，即可填入燃烧管使用。

三、除去干扰元素的吸收剂

表 15-5　除去干扰元素的某些吸收剂

干扰元素	除去干扰的吸收剂及方法	备　　注
卤素，硫	(1) 银丝 600℃左右，卤素与银化合生成卤化银 硫在燃烧时生成三氧化硫，被银丝吸收生成硫酸银 (2) 金属氧化物的银盐(高锰酸银热解产物，钨酸银，银加四氧化三钴) (3) 氧化铈(CeO_2) (4) $Ag_2WO_4+ZrO_2$	吸收效力不强，增长银丝层长度和增加表面积以提高其效力，或改用银丝，或将Ag_2SO_4和AgX吸收于石英粉层中
氮氧化物	(1) 燃烧管内装填过氧化铅 $PbO_2+2NO_2 \rightarrow Pb(NO_3)_2$ $3PbO_2+2NO \rightarrow Pb(NO_3)_2+2PbO$ 最佳的工作温度为180℃ (2) 二氧化锰 $MnO_2+NO_2 \rightarrow Mn(NO_3)_2$ (a) 将二氧化锰50g加入500ml5%硫酸溶液内搅拌30min水解，用蒸馏水冲洗，用砂芯漏斗过滤后，用蒸馏水洗至中性为止，然后压干成薄片，在80℃炉内干燥，研碎，取(10～14)筛目，贮于棕色瓶内，使用时将二氧化锰装在U形管中，在热的氧气流中通气4h即可使用 (b) 取无水硫酸锰30g研磨成极细粉末，溶于28ml蒸馏水中，迅速混合制成浆状，在冷却的情况下，加入93%硫酸135g，不断地搅拌，使温度降至50℃，此时缓慢地加入粉状高锰酸钾30g[在(4～5)min内加完]溶液温度不能高于75℃，10min后温度降至60℃以下，将这混合物以细流缓慢注入5ml蒸馏水中，充分搅拌，放置，以倾注法洗至无硫酸根离子反应	吸收容量大，其中尤以沉淀态的过氧化铅吸收效能最高；由于它要吸附二氧化碳和水，故在正式分析试样前须多次不称重试样的燃烧冲洗，使达平衡 (1) 为了保持二氧化锰表面的活性羟基，在制备中干燥温度必须在80℃以下，在使用前再放在铂舟中放一小滴水，放入燃烧管，在不接入吸收管的情况下，通氧气活化 (2) 二氧化锰吸收反应中放出水，此外其表面的水分也易被干燥气流冲出，故在二氧化锰层后加一段高氯酸镁，使水分不致进入二氧化锰吸收管

续表

干扰元素	除去干扰的吸收剂及方法	备　注
氮氧化物	(3) 重铬酸钾-浓硫酸 取石英砂用 1+1HCl 浸洗 1h 后用水洗净，于 120℃烘 4h 作为担体，另将 0.4g 重铬酸钾分批加入 10ml 热浓硫酸溶液，用约 4g 铬酸液逐滴沾附于 40g 石英砂载体上	优点：吸附剂为橙黄色，吸收氮氧化物后渐变绿色，可指示使用期限 缺点：吸收容量较小
	(4) 金属铜，保持 550℃ $2Cu+NO \rightarrow Cu_2O+1/2N_2$ $2Cu+NO_2 \rightarrow 2Cu_2O+1/2N_2$ (5) $Ag_2WO_4+ZrO_2$ (6) 在催化层中装一层 Cr_2O_3 (7) 分两步分解：第一步在氮气流下静态热解，第二步在氧气流下动态氧化，这样氮的氧化物自动还原成 N_2	金属铜也要与氧气作用，故只适用于含少量助燃烧氧气的惰性气流中；适用于碳、氢、氮同时测定
氟化物	(1) 四氧化三铅附着在多孔性沸石上 (质量比为 Pb_3O_4 : 沸石=3 : 1) 市售沸石经球磨后，取 0.5mm 粒度的沸石，用盐酸浸泡 3h，取出后用蒸馏水清洗，直至洗出液中无氯离子为止；在 120℃烘箱内干燥使水分完全蒸发后移入 800℃高温炉内灼烧 2h，冷却后保存于磨口瓶中 另取一定量的 Pb_3O_4 倒入(90～100)℃蒸馏水中清洗，乘热用 4 号砂芯漏斗过滤，抽干后，移到玻璃蒸发皿中，在 120℃烘箱内干燥(1～2)h，将上述沸石先用蒸馏水均匀喷雾润湿后，与此 Pb_3O_4 混合，充分搅拌混合，然后在 100℃左右的烘箱烘干后即可使用	
	(2) 氟化钠加银丝网 将分析纯 NaF 加少量蒸馏水成膏状，在玻板上抹成薄层，于 110℃加热干燥，捣碎后取(10～14)筛目备用。此氟化钠在(260～280)℃能定量吸收 SiF_4： $2NaF+SiF_4 \rightleftharpoons Na_2SiF_6$ 银丝用以吸收氟化氢(生成氟化银)	易腐蚀石英管，需另用一个电炉保持温度
	(3) 四氧化三铅 (550～600)℃，用来吸收 HF $2Pb_3O_4 \rightarrow 6PbO+O_2$ $2Pb_3O_4+6H_2F_2 \rightarrow 6PbF_2+6H_2O+O_2$ $2PbO+H_2F_2 \rightarrow PbF_2+H_2O$	可与高锰酸银法联用 $AgMnO_2/Pb_3O_4$+浮石/Ag 也可用于碳、氢、氟的同时测定
	(4) 氧化镁 高温(800℃)下吸收氟 $H_2F_2+MgO \rightarrow MgF_2+H_2O$ $CF_4+2MgO \rightarrow 2MgF_2+CO_2$ (5) 催化层中装一层氧化钍(单独用氧化钍，或与硅酸混合)	(1) 常与 CuO、Co_3O_4、Pb 联用。可用来作碳、氢、氟的同时测定 (2) 氧化镁在高温灼烧后体积收缩和碎成粉末，阻滞气流的畅通，用 Ag_2WO_4 与 MgO 一起制成颗粒以克服之
碱金属和碱土金属	试样上覆盖少量氧化剂，如 $K_2Cr_2O_7$，V_2O_5，$K_2S_2O_8$，或加(6～8)倍量的 WO_3	
砷锑	(1) 四氧化三铅加高锰酸银热解产物 (2) 用四氧化三钴作催化剂，燃烧管内充填银丝和试样，上覆盖三氧化钨 (3) $Ag_2WO_4+ZrO_2$ (4) 燃烧产物吸收于 MgO-CuO 层(含 Sb 化合物加热至 200℃，含 As 化合物加热至 25℃～30℃)	

续表

干扰元素	除去干扰的吸收剂及方法	备　　注
镉、锌、钛、铵、钼、钒	用四氧化三钴作催化剂，燃烧管内充填银丝和试样，上覆盖 WO_3	
汞	(1) 燃烧管内填充金丝(200℃左右) (2) 用高锰酸银热解产物	(2) 法可用来同时测定碳、氧、汞
磷	(1) 在高温空管法中用石英砂或石棉填塞于小套管中吸收 P_2O_5 和进行碳、氢、磷同时测定 (2) 用高锰酸银热解产物作氧化填充剂，并以银丝团代替石棉塞 (3) 用一个两端开口的石英套管，其中一端装填有用铂网包裹的 $V_2O_5+WO_3$，试样小舟置于其中燃烧，生成的 P_2O_5 可被装填物吸收 (4) $Ag_2WO_4+ZrO_2$	
硅	采用较低温度(低于 800℃)以防止生成 SiC；为防止生成 SiO_2 微尘，可用下列方法： (1) 试样上覆盖一层 WO_3 或 $MnO_2+Cr_2O_3+WO_3$ (2) 在高温空管热分解法中将 Cr_2O_3 装于小套管内，以吸收 SiO_2	
硼	试样上覆盖氧化剂以帮助试样灼烧分解和促使 C—B 键断裂[如 WO_3 或 V_2O_5 和 $K_2Cr_2O_7$(1+1)混合物]	
硒	(1) 用 CuO+MgO 作氧化填充剂，硒与 CuO，MgO 作用生成 Mg_2Se 和 Cu_2Se 而被吸留 (2) 将试样热解，在铂上 950℃，将热解产物氧化，将燃烧气体通过一层热的涂有银的浮石(去 Se 和卤素)	

第三节　氧的测定

直接测定有机化合物中的氧含量较麻烦，因此通常采用"减差法"。这就是在测定试样中其他元素的百分含量后，从 100 减去其他元素百分含量的总和，得到的差数就是氧的百分含量。显然，此法有很大的缺点，如果测定其他元素的含量时发生较大的误差时，必然使氧的含量也发生很大的误差。

直接测定氧的方法依其所用原理不同，可分为三类：

1. 氧化法

将试样在一定量的氧气中燃烧，燃烧完毕后测量剩余氧气的量并称燃烧产物的重量，从而计算试样中氧的百分含量；同时也可计算出碳和氢的含量。

本法对于含卤素的试样也适用，但分析结果的误差较大，对于含硫和含氮试样，由于在燃烧后硫和氮分别产生二氧化硫、三氧化硫以及二氧化氮和氮气，消耗氧气，故不能用此法测定。

2. 催化氢化法

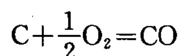
在燃烧管中充填活性物质(例如石棉)和催化剂。试样在充足的氢气流下燃烧，其中的氧完全变成水，同时有一氧化碳和二氧化碳及简单的烃等生成，然后碳的氧化物通过热的催化剂进行氢化作用。吸收装置包括两部分，一个是吸收水的吸收管，另一个是吸收没有被还原的 CO_2，从两个吸收管增加的重量计算试样中氧的含量。

此法缺点是氢化反应往往不能进行得很完全，测定含卤素或硫的试样中的含氧量有一定

的困难。

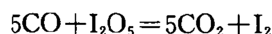
3. 炭化法

在燃烧管中充填炭粒，灼烧到 1150℃后使试样在氮气流中分解，所产生的蒸气通过灼热的炭层时其中的氧就定量地变成 CO。



$$C+\frac{1}{2}O_2=CO$$

然后使 CO 与加热到(115～120)℃的 I_2O_5 作用，就按下列方程式定量地转变成 CO_2。



$$5CO+I_2O_5=5CO_2+I_2$$

产生的碘，可用容量法测定；但也可按照 I_2O_5 的质量的减少量，CO_2 的质量或碘的质量测定。

测定有机化合物中氧的方法摘要见表 15-6。

硫对直接法测氧有干扰，表 15-7 列出一些除去硫的干扰的方法。

表 15-6 测定有机物中氧的化学方法

试样类型	测定方法	催化剂及温度	分解产物的测定	范围	备注
一般有机物	在氮或氢气流中在炭上热分解成 CO	(1000～1150)℃	$5CO+I_2O_5 \rightarrow 5CO_2+I_2$ I_2 用 $Na_2S_2O_3$ 滴定，或标准法测定 CO_2	微量，半微量	硫可用铜除去；用 C-Pt(1+1)可在 900℃分解
			通过 600℃的 CuO 转化成 CO_2，用 0.03mol·L^{-1}NaOH 吸收，测其电导	微量，半微量	
	试样在有镀铂的炭上热解	900℃	常法测定		测定时间缩短
	裂化并使氧被氢化成 H_2O	石英裂化(400～500)℃，H_2 催化[Ni-ThO_2 或 $Ni(NO_3)_2$]400℃	H_2O 吸收后，用重量法测定	微量，半微量，常量	硫用铜除去
	在 N_2 和 H_2 混合气体中氢化试样	放 Ni 或 Ni-ThO_2 于浮石上(800～900)℃	H_2O 吸收后，用重量法测定	微量，半微量，常量	
	在 H_2 或 CH_4 存在下，在镀铂的炭上以氮为载气，加热分解成 CO		常法测定	微量，半微量	
	在自动氧分析仪中，用光学积分法，以氮为载气热分解成 CO	(1050～1100)℃	常法测定	微量，半微量	反应很弱的芳香族化合物也能完全转化成 CO
含卤素有机化合物	在氮和氢气流中进行热解	热解管和氢化催化剂(金属镍在浮石上)间放一层 $Ag_4[Fe(CN)_6]$	生成的 H_2O，用无水高氯酸镁吸收	微量，半微量	
有机氟化物	热解试样		常法测定		用一层无水氯化钡吸收 HF；$Ag_4[Fe(CN)_6]$层吸收 HCl
	在密闭管中在氮气流下铂层上热解试样	铂黑(1000～1100)℃	产生的 CO 在 300℃由 CuO 氧化成 CO_2，用重量法测定		HF 用硅胶吸收
有机金属化合物	在 $(CH_2)_6N_4$，$NH_4ClAgCl$ 存在下热解试样		产生的 CO_2 用二甲替甲酰胺吸收后，用氢氧化四丁铵滴定		

表 15-7 直接法测氧时消除硫干扰的方法

方法或吸收剂	要　　点
铜吸收法的改进	含硫气体在氢化催化前，先用 350℃的铜吸收；或用高锰酸银热解产物使 CO 转变成 CO_2，将热解产物通过 900℃的铜以除去硫
用氮和含 10%氢为载气	防止 CS_2 和 COS 的形成
低温	冷却到 −196℃以除去 CS_2 和 COS
金属	Ni(600℃)，Zn(350℃)，Ag(800℃，效果差)，Cu(900℃，效果差) 试样在石墨小皿中在 980℃分解，生成的 H_2S 和 CS_2 分别用两层不同温度的 Ni(600℃ 和 400℃)吸收
其他吸收剂	用癸胺或乙醇胺饱和的甘油为吸收剂（以后者效果较好）

第四节　氮的测定

测定有机化合物中氮的含量常用的方法是杜马(Dumas)法和克达尔(Kjeldahl)法。

杜马法是使有机化合物在氧化铜的催化作用下，在二氧化碳气流中燃烧生成氮气。借二氧化碳气流将生成的气体赶至气体量筒中，用 50%氢氧化钾溶液将生成的全部酸性气体溶解吸收，再根据不溶于氢氧化钾溶液的氮气的体积计算出氮在有机化合物中的含量。燃烧时，可能有一部分氮转变成为氮的氧化物，需借金属铜将它们还原成为氮气，反应中可能产生的氧气(例如由 CO_2，H_2O，N_2O 等气体分解产生)也可借金属铜来吸收除去。

基耶达法是把试样放在基耶达烧瓶里，加浓硫酸和适当的催化剂以及硫酸钾(提高硫酸的沸点)蒸煮分解，使试样中所含氮素转变成硫酸铵，然后用水稀释和加氢氧化钠溶液碱化，用水汽蒸馏方法将氨蒸出，用标准盐酸(或硫酸)或硼酸溶液吸收，再进行酸碱滴定，从而计算出试样中含氮量。

此外，还有所谓"接触氢化法"，将试样和镍催化剂放在一起，在氢气流下加热，使碳转变成甲烷，氢转变成水，氮转变成氨气。为了使反应完全，需要把反应产物通过加热到 250℃的充填有石棉和镍催化剂的石英管；然后用标准的酸溶液吸收生成的氨气，再进行滴定。

测定有机化合物中氮的化学法见表 15-8。

表 15-8 测定有机化合物中氮的化学法

方　　法	催化剂和温度	分解产物的测定方法	范　　围	备　　注
1. 杜马(Dumas)法： (1) 试样在 CO_2 气流中与 CuO 一起燃烧，生成 N_2 及氮的氧化物(由 Cu 将其转化成 N_2)	CuO (650～700)℃	在 KOH(吸收酸性气体)上收集 N_2 后，用测氮管测其体积	微量，半微量	经过修改后，可测定所有含氮化合物；测嘧啶，*N*-甲基和长碳链氮化合物须加 $Cu(Ac)_2$，$KClO_3$ 或两者都加；磺酰胺缩苯氨基脲和 NO_3^- 须加 $K_2Cr_2O_7$，误差±0.2%
(2) 杜马法的柯尔斯顿(Kirsten)改良法	Ni+NiO； 1000℃	同杜马法	微量	快速分析，用于测长碳链氮化合物
(3) 杜马法的沙兰(Saran)改良法	在氧化铜层间放一层还原铜丝层，接着放一内装细碎的 30%铂石棉的铂箔空心圆筒	同杜马法	微量	
(4) 杜马法的奇曼(Gelman)改良法	PbO+NiO(1+1)粒，另一部分填以粒状 NiO	同杜马法	微量	适于难燃烧的化合物
(5) 氧中燃烧试样	Co_3O_4 层后，为一金属铜层(在 CO_2 气流中)1100℃	用测氮计测生成的氮的体积		

续表

方　法	催化剂和温度	分解产物的测定方法	范　围	备　注
(6) 用氮分析器法：一般燃烧法分解试样	活化过的 CuO-Pt	测定 N_2 的体积	微量	
(7) 试样在氧中(850℃)燃烧	CuO(750℃)，银丝(600℃)，Cu(500℃)	用自动测氮管测定氮的体积(在 CO_2 气流下)	微量	
(8) 杜马法的阿贝兰曼(Abramyan)改良法	(在 $KMnO_4$ 存在下，以 CuO 分解试样)	同杜马法		适于测定含 *N*-甲基或 *N*-乙基的胺和肼
(9) 不用 CO_2 驱赶生成的气体法	用杜马法相同的催化剂	产物通过 $Mg(ClO_4)_2$ 和 KOH 溶液后，剩余的 N_2 用微量量气管测出	微量	将燃烧管抽真空后，在密闭体系内燃烧试样
2. 基耶达克达尔(Kjeldahl)法 用浓 $H_2SO_4+K_2SO_4$(提高沸点)湿燃烧分出 NH_3	Hg，HgO 或 $HgSO_4$；溶液的沸点	溶液用 NaOH 中和，用标准酸溶液吸收蒸出的氮，用标准碱回滴过量的酸	微量、半微量或常量	对于胺氮可不经修改而应用；催化剂以 Hg 较好，但在蒸馏前须用 S^{2-} 或 $S_2O_3^{2-}$ 将它除去；误差±0.2%
改进：				
(1) 催化剂 (2) 消化	Se，SeO_2 或 $SeOCl_2$，$CuSO_4$			催化剂过量时使结果偏低，$CuSO_4$ 比 $CuSO_4\cdot 5H_2O$ 好
(a) 加 H_2O_2				较快，但会产生剧烈反应
(b) 加 $HClO_4$				较快，须防止爆炸，过量 $HClO_4$ 将使 NH_3 氧化
(c) 加含羟基化合物(例如苯酚、水杨酸或 1-萘酚和连苯三酚的 1:1 混合物)和还原剂(如 Zn，Fe，$SnCl_2$-Sn，HI，$Na_2S_2O_3$ 或 $Na_2S_2O_4$)	溶液的沸点		常量至微量	用于测含—NO_2，NO，—N=N—基化合物中的氮。在氧化前含 OH 基化合物易硝化并还原成 NH_3
(d) 预先用 Zn，$Na_2S_2O_4$，或 HI+P 在水、酒精或其他有机溶剂中的溶液消化	溶液的沸点		常量至微量	用于测含 NO_2，NO，—N=N—基的化合物
(3) NH_3 的测定 (a) 一般法		蒸馏出的 NH_3 用(2～4)%H_3BO_3 吸收，所得硼酸盐用标准酸滴定(也可以用对-羟基苯甲酸代替 H_3BO_3，作为 NH_3 的吸收剂)	常量至微量	仅需一种标准液，误差±0.2%
(b) 甲醛法 $4NH_4^++6HCHO \rightarrow (CH_2)_6N_4+4H^++6H_2O$		形成的酸用标准碱滴定		不用蒸馏 NH_3
(c) 碘量法		$2NH_3+3OBr^-$(过量)$\rightarrow 3Br^-+N_2+3H_2O$ 加 KI，用 $Na_2S_2O_3$ 滴定释出的 I_2 从而测出剩余的 OBr^-		不用蒸馏 NH_3
(d) 扩散置换法		浸过碱的滤纸放在铵盐溶液表面上，而浸过 $0.01mol\cdot L^{-1}$ 酸的滤纸放在离表面约(3～5)cm 处以吸收 NH_3，过量的酸在试样皿中滴定	微量，半微量	
3. 接触氢化法：将含氮化合物氢化成 NH_3	Ni-ThO_2	NH_3 用过量标准酸吸收，然后用标准碱回滴剩余的酸	微量	对氨基酸及加热时产生碳的化合物不能获得好结果

第五节　卤素的测定

测定有机物中卤素的方法，都是将试样用适当的方法分解成相应的无机卤化物后，用测定无机卤化物的重量法或容量法测定。所用的重量法都是卤化银沉淀法；常用的容量法用于测定氯的有银量法和汞量法，用于测定溴的有银量法，测定碘的为碘量法。测定氟用得最多的是硝酸钍直接滴定法和EDTA回滴法，以及应用铈盐或镧盐与茜素络合腙的染料所成有色络合物的分光光度法。近年来应用氟离子选择性电极测定分解产物中的F^-的方法，发展很快。

由于含氟的有机物试样和其他卤素的试样比较，无论在分解和分解产物的测定方面都较特殊，故将氟的测定方法另列于表15-11；而表15-9所列卤素的测定法，仅指氯、溴和碘。

在试样分解方面，应用最广和发展最快的是氧瓶燃烧法。故本节将用此法分解试样的测定氯、溴、碘的方法另列于表15-10。

表 15-9　测定有机化合物中卤素的化学法

被测元素	测　定　方　法	催化剂和温度	分解产物的测定	备　　注
Cl,Br,I	卡里乌斯(Carius)法：试样用(HNO_3+AgNO_3)在封闭管中氧化	(250～300)℃	卤化银用重量法或容量法测定	适于测Cl,Br,I,但含碘化合物用重量法测定有时有偏差(偏低)。能同时测定硫
	普雷格尔(Pregl)燃烧法：试样在氧气中分解	Pt；(680～700)℃	卤素用碱性N_2H_4吸收，剩余的N_2H_4用H_2O_2氧化，卤化物以$AgNO_3$沉淀后用重量法测定	适于测Cl,Br,I,经修改后可测定其混合物
	改良的燃烧法：试样在氧气中燃烧	Pt；650℃	卤素用H_2O_2还原成卤化物，然后用$AgNO_3$标准液滴定	适于测Cl和Br；测I时以N_2H_4代替H_2O_2，或将I_2吸收在NaOH溶液中，氧化成$NaIO_3$，用碘量法测定 芳核卤素须缓慢燃烧。S有干扰
	镍弹法：在密闭的氧弹中用Na_2O_2熔融	用火焰或热金属丝灼烧	将剩余的Na_2O_2分解后，卤化物用标准容量法或容量法测定；碘也可用碘量法测定	试样与(KNO_3+蔗糖)混合，适于测F,Cl,Br,I。测Br和I时在浸出液酸化前加一些硫酸肼 F以CaF_2形式沉淀，转化成$CaSO_4$称量
	钠-液氨法：用溶于液氨-乙醚溶液中的钠分解试样	溶剂的沸点	剩余的钠用NH_4NO_3分解后，卤化物用银量法测定	仅限于测定能溶于液氨-乙醚混合液的化合物；不能用于测定多种含氟化合物，特别是聚氟化合物
	钠-液氨的改良法：用钠的液氨溶液在封闭管中分解试样	室温	用$0.1mol\cdot L^{-1}$ HCl酸化后，用$Pb(Ac)_2$沉淀PbClF，溶于HNO_3，用伏尔哈德法测定Cl^-	可用于测定含氟化合物和聚氟化合物；也适用于测Cl,Br,I
	斯切潘诺夫(Crena-нов)的改良法：用溶于乙醇胺-二氧六环中的钠溶液分解试样	268℃，回流	用HNO_3酸化后，用$AgNO_3$沉淀卤化物，重量法测定；或用Volhard法测定碘，也可用碘量法测定	适于测定脂肪族和芳香族化合物中的Cl,Br和I；但不适于测定低沸点的稳定的卤化物
	试样在氧气流中燃烧	950℃	产物导入装有银绒的管(450℃)中，先后用N_2和H_2吹洗后，用水吸收卤化氢，用标准容量法测定	

续表

被测元素	测定方法	催化剂和温度	分解产物的测定	备注
Cl,Br,I	在 NH_4HSO_4 存在下，在潮湿的氧气流中分解试样		卤素取代出 Ag_2OI_2 中的I,释出的 I_2 吸收于银粒中	
	试样在氧气流中燃烧	Pd,石英,Pt;(900～1000)℃	吸收液为硫酸肼和 H_2O_2 的80%乙酸溶液，并以适宜的卤化银饱和；在吸收过程中用 $AgNO_3$ 溶液自动滴定，以离子选择电极指示终点	
	试样在氨气流中分解	700℃	生成的 NH_4X 溶于水，通过Ku-2阳离子交换树脂(氢型)柱，用标准碱滴定流出液中的酸	
	试样在氨气流中分解	(750～800)℃	生成的 NH_4X 照常法测定卤素离子	
	试样在氨气流中借光辉放电分解		按常法测定 NH_4X	
	试样与碱在二甲基亚砜介质中反应以释出卤素离子		用伏哈德 Volhard 法测定卤素离子	
	试样在装有 $KMnO_4$ 的热解产物(沉积在浮凝硅石上)的管内分解	(400～600)℃	滤液中用常法测定 Cl^-、Br^- 和 I^-	
汞卤化物中的Cl,Br,I	试样用硫醇处理		释出等当量的卤化物，用有机溶剂萃取以除去硫汞化物，在水溶液中用伏哈德法测定卤素离子	
Cl,Br	石灰法：试样与热的CaO分解成卤化钙	暗红炽热	卤化物用卤化银重量法测定	快速；但仅可测定Cl和Br
	湿氧化法，试样在缓慢的氧气流中用(H_2SO_4+$K_2Cr_2O_7$+$Ag_2Cr_2O_7$)混合物氧化	120℃,(30～35)min	卤素用含有 H_2O_2 的饱和NaOH溶液吸收，卤化物可由滴定剩余的NaOH或用伏哈德法测定	适于不挥发的Cl和Br化合物；快速
	在氧气流中热解试样	800℃	用 $PbCrO_4$(400℃)吸收Cl和Br	S也被吸收；N有干扰
Cl	试样在充满氧的弹中与 Na_2O_2 共熔		在EDTA存在下(掩蔽 Fe^{3+} 和 Sn^{4+})用 $AgNO_3$ 溶液电位滴定 Cl^-	此法适于测定含Fe或Sn的有机物中的Cl
	试样在不锈钢坩埚中与 $NaHCO_3$ 和 Na_2O_2 混合物熔融		熔饼冷却并溶解后，用还原剂处理，用 $AgNO_3$ 溶液滴定 Cl^-	

表 15-10 用氧瓶燃烧法测定有机化合物中的卤素

被测元素	吸收液	分解产物的测定	备注
Cl,Br,I	KOH+Hg(OH)CN	$Hg(OH)CN+Cl^- \rightarrow HgClCN+OH^-$ 吸收后，Cl和Br用酸量法测定；I用碘量法测定	为测定Cl,Br,I的快速法；不适于测易挥发的试样
	$H_2O_2+Li(OH)_2$	在酸化的丙酮介质中用 $AgNO_3$ 溶液滴定卤化物	

续表

被测元素	吸收液	分解产物的测定	备注
Cl,Br,I	H_2O，或 $H_2O+H_2O_2$ 或 0.05mol · L^{-1} NaOH，或 $NaOCl+NaH_2PO_4$①	用 $KBrO_3$ 和 H_2O_2 分别氧化 Br^- 和 I^-，然后煮沸以除去混合液中与氯共存的两种或一种卤素及采用不同吸收剂。Cl 用 $Hg(ClO_4)_2$ 溶液滴定，Br 和 I 用碘量法测定	可在Cl,Br存在下测I，或I存在下测Cl,Br及Br存在下测Cl或Cl存在下测Br
	$HSO_3^-+Ag^+$	滴定器中放 HSO_3^- 溶液和已知摩尔浓度的 Ag^+，将燃烧产物通入其中，形成的卤素离子在银电极存在下用 Ag^+ 自动滴定	
Cl、Br	碱性 $NaBH_4$ 溶液	用 0.005mol · $L^{-1}Hg(ClO_4)_2$ 溶液滴定，二苯卡巴腙或(Michler)酮硫代物为指示剂	测含Hg,Sb的有机化合物中及Cl和Br
	NaOH+硫酸肼	用 0.015mol · $L^{-1}AgNO_3$ 溶液滴定，以曙红为指示剂	
Cl	NaOH 或稀 NaAc	用 0.015mol · $L^{-1}AgNO_3$ 溶液滴定，以根皮红为指示剂	
Br	碱性 H_2O_2	在酸性溶液中用 $Hg(SCN)_2$ 的甲醇溶液和硫酸铁铵的硝酸溶液处理，在波长460毫微米处测吸光度	
I	KOH	用 0.0025mol · $L^{-1}Hg(NO_2)_2$ 乙醇+水(3+1)的溶液滴定，以二苯卡巴腙为指示剂	直接加硫酸肼于试样，混合后再燃烧
	硫酸肼溶液(2%)	用 0.005mol · $L^{-1}AgNO_3$ 溶液滴定，碘离子选择电极指示终点	
	碱性硫酸肼	用 H_2O_2 处理，调节 pH 值至中性，用 0.005mol · $L^{-1}Hg(NO_3)_2$ 溶液滴定，以二苯卡巴腙为指示剂	

① I存在下测Cl或Br：50ml水+3滴30%H_2O_2；
Cl或Br存在下测I：0.05mol · L^{-1}NaOH；
Br存在下测Cl：水；
Cl存在下测Br：5ml NaOCl+10ml NaH_2PO_4。

表 15-11 测定有机化合物中氟的方法

被测试样	测定方法	催化剂和温度	分解产物的测定	备注
一般含氟试样	F燃烧法：试样在填以硅石小片的石英或硅酸硼管的氧气中燃烧	900℃	生成的 SiF_4 使转变成 PbClF，在175℃吸收于 Al_2O_3 上，以 SiF_4 形式称量或用 $Th(NO_3)_4$ 溶液滴定或与 H_2O 反应后，用 NaOH 溶液滴定 ($SiF_4+2H_2O \rightarrow SiO_2+4HF$)	在用NaOH溶液滴定时，须加甘露糖醇以络合HF与玻璃反应而生成的 HBF_3OH(在甘露糖醇存在下，HBF_3OH 为一元碱)
一般含氟试样	镍弹法：试样在镍弹中与钠加热分解	(500～600)℃(某些氟代烃需650℃～700℃)	生成的 F^-，用氯氟化铅(PbClF)重量法测定；对含S,P,As等的试样，用容量法测定	将PbClF沉淀用硝酸溶解，用容量法测定 Cl^- 含量，其量与含氟量相当(用伏哈特法)
	在氨气流中分解试样	700℃	生成的 NH_4F 溶于水后，用 $Th(NO_3)_4$ 溶液滴定；或通过阳离子交换树脂，用标准碱滴定生成的HF	
	试样在氧气流中分解，氟用 Pb_3O_4 吸收成为 PbF_2	700℃	通水蒸汽后，与氯冉酸的钍络合物反应，释出的氯冉酸与 Fe^{3+} 显色，于波长530nm处测吸光度	

续表

被测试样	测定方法	催化剂和温度	分解产物的测定	备注
一般含氟试样	用氢氧焰分解试样		生成的氟化物用氟离子选择性电极测定	适于测有机硼氟酸盐
	氧瓶燃烧法分解试样		以 NaOH 溶液为吸收液，酸化，加过量 Ce^{3+} 溶液，剩余的 Ce^{3+} 在适量乙醇存在下，用 EDTA 标准液回滴，二甲酚橙-亚甲蓝为指示剂	
	氧瓶燃烧法分解试样（试样中混以过氧化钠）		用稀 NaOH 溶液为吸收液，调节酸度后，用铬花青 R-$ZrOCl_2$ 法比色	
	氧瓶燃烧法分解试样		释出的 F^- 用 Ce^{4+}-茜素氟蓝法，分光光度测定	适于药物及药物制剂
	氧瓶燃烧法分解试样		吸收液中加镧-茜素络合腙溶液，于波长 635nm 处测吸光度	
	氧瓶燃烧法分解试样		用钍-偶氮胂 I 络合物减色法分光光度测定	
	氧瓶燃烧法分解试样		释出的 F^-，用氟离子选择性电极测定或用 $0.01mol \cdot L^{-1}$ $La(NO_3)_3$ 溶液滴定	
	氧瓶燃烧法分解试样(用聚丙烯瓶)		用总离子强度调节缓冲液为吸收液，氟离子选择性电极测定	
	氧瓶燃烧法分解试样(用聚丙烯瓶)		直接用氟离子选择性电极测定吸收液中的 F^-	
	氧瓶燃烧法分解试样		用 $0.01mol \cdot L^{-1}$ $LaCl_3$ 为吸收液，过量的试剂用 $0.01mol \cdot L^{-1}$ EDTA 溶液滴定	
无机含氟高聚物	试样在氨气流中热解	(750～800)℃	用 $Th(NO_3)_4$ 溶液滴定生成的 NH_4F	
含 P 和 S 的有机物	试样分燃烧和氢化两步分解	900℃(燃烧) 1200℃(氢化)	释出的 F^- 用镧-茜素络合腙法比色测定	
含 B，P 的试样	用 KNO_3 - 蔗糖 - Na_2CO_3 混合物进行弹燃烧法分解试样		加总离子强度缓冲液(pH 为 5)后，用氟离子选择性电极测定	

第六节　硫的测定

有机化合物中硫的测定，在试样的分解上多和卤素的测定相似，只是在试样分解形成离子后测定的方法不同。例如，用燃烧法将试样分解后，卤素生成游离的卤素或卤化氢，硫则生成硫的氧化物，用适当的吸收剂分别吸收后，即可测定，也可将试样用其他方法分解后分别测定卤素离子(F^-除外)和 SO_4^{2-} 的含量，从而计算试样中卤素和硫的含量。

目前测定硫的方法，多采用氧瓶燃烧分解试样，用适当的吸收剂吸收，使成为 SO_4^{2-}，用重

量法或容量法测定。

测定有机化合物中硫的化学方法摘要见表 15-12。

表 15-12 测定有机化合物中硫的化学方法

方法	反应及主要步骤	适用范围	备注
卡里乌斯(Carius)法	在封闭管中与发烟硝酸一起在(250～300)℃下加热 5～6h，将 S 转化为 SO_4^{2-}，以 $BaSO_4$ 重量法或容量法测定		不适于磺酸盐或氧化后生成稳定的砜的试样，若有卤素存在，须加 $AgNO_3$。可加钠盐或钾盐以助氧化
普雷格尔(Pregl)催化燃烧法	以铂为催化剂，在(680～700)℃燃烧成硫的氧化物，用 H_2O_2 吸收生成 H_2SO_4，用标准碱滴定或以 $BaSO_4$ 重量法测定		在卤素和氮存在时，用重量法测定，误差±0.3%
氧弹法	在封闭管中用 Na_2O_2 熔融试样，剩余的 Na_2O_2 用 H_2O 分解，生成的 SO_4^{2-} 用重量法或容量法测定	一般有机化合物	熔融混合物中加蔗糖和 KNO_3(或 $KClO_4$)
氢化法	以铂为催化剂，在 700℃时氢化成 H_2S，用 NaOH 溶液或氨水吸收，用 I_2 标准溶液滴定或用 $ZnSO_4$ 溶液吸收，以碘量法测定	仅适于 C,H,O,N,S 化合物	含 As,P 的化合物及高碳化合物有干扰
“灯”法	试样在沃克(Wick)灯中燃烧，生成硫的氧化物用 Na_2CO_3 标准溶液吸收，再用 HCl 标准溶液回滴	适于挥发性化合物(例如汽油)	
氧瓶燃烧法	(1) 用一般氧瓶燃烧技术分解试样，燃烧产物用 H_2O_2 吸收后用高氯酸钡标准溶液滴定，以钍啉-亚甲基蓝为指示剂	仅适于非挥发性化合物	
	(2) 用(1)法分解试样，用 NaOH + H_2O_2 为吸收液，硝酸铅溶液为滴定剂，双硫腙为指示剂	仅适于非挥发性化合物	
	(3) 用 $0.1mol \cdot L^{-1}$ NaOH 和 30% H_2O_2 为吸收液，将所得溶液摇 30min 后蒸干，加水，用 $0.01mol \cdot L^{-1}$ $BaCl_2$ 溶液滴定硫酸盐，以四羟(基)醌为指示剂		对含磷试样不能得满意结果
	(4) 用离子交换法除去干扰金属离子，用 $0.0025mol \cdot L^{-1}$ $Th(NO_3)_4$ 溶液沉淀 PO_4^{3-}，然后加入过量 $0.01mol \cdot L^{-1}$ $Ba(ClO_4)_2$ 溶液，剩余的 Ba^{2+} 在 NH_3 溶液中用 $0.02mol \cdot L^{-1}$ EDTA 标准溶液滴定，以甲基百里酚蓝为指示剂		
	(5) 用 $Ba(BrO_3)_2$ 溶液为吸收液，加入丙酮以沉淀剩余的 $Ba(BrO_3)_2$ 溶解后，用碘量法测定		
	(6) 用 $0.01mol \cdot L^{-1}$ $Ba(NO_3)_2$ 溶液滴定吸收液中的 SO_4^{2-}，以偶氮氯膦Ⅲ为指示剂	适于芳烃磺酸和芳烃多磺酸的碱金属盐	燃烧前加 $(NH_4)_3PO_4$
	(7) 用 $Ba(ClO_4)_2$ 滴定吸收液中的 SO_4^{2-}		燃烧前加 CHI_3 以保证 S 完全转化成 SO_4^{2-}；比用 H_2O_2 吸收法快速
试样在氧气流中燃烧	以 Ag 为催化剂(500℃)，在 450℃以氢还原 Ag_2SO_4，用 H_2O_2 为吸收剂，用 $Ba(ClO_4)_2$ 溶液滴定		
金属钾熔融法	(1) 试样在玻璃管中用金属钾熔融成 K_2S，然后在酸性溶液中将 H_2S 蒸出，用 I_2 标准溶液滴定	一般有机化合物	如释出的 H_2S 用 $Cd(Ac)_2$ 吸收，能获得较好的结果

续表

方法	反应及主要步骤	适用范围	备注
金属钾熔融法	(2) 酸化后释出的 H_2S 用 $Cd(Ac)_2$ 缓冲溶液吸收，加入过量的 I_2 标准溶液，然后用 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液回滴 (3) 释出的 H_2S，在 pH 为 9.4 的介质中用 0.005mol・L^{-1} Hg^{2+} 标准溶液自动滴定(在氮气流中) (4) 不经蒸馏，直接用 0.01mol・L^{-1} 2-羟基汞苯甲酸标准溶液滴定 H_2S，以双硫腙为指示剂		
试样溶于丙酮	加浓氨水和二硫代荧光素(dithiofluorescein)指示剂，用 0.02mol・L^{-1} 2-羟基汞苯甲酸标准溶液滴定至无色	测定硅烷硫醇中的硫	
在 NaOH 溶液中用 H_2O_2 与试样共沸	用 0.005mol・L^{-1} $BaCl_2$ 溶液滴定 SO_4^{2-}，以邻氨基苯磺 K(Orthanilic K)为指示剂		与常法比较结果偏低，但适于测定有机溶剂中少量硫
氢氧焰燃烧分解试样	用 $BaSO_4$ 比浊法测定生成的 SO_4^{2-}	适于测定石油产品中痕量硫	
试样与金属镍共熔	硫被还原成 H_2S，用 $Cd(Ac)_2$ 吸收，以亚甲蓝比色法测定	测定微量硫(石油产品和硝基化合物中)	
镍还原法	试样与活性镍催化剂反应，使有机硫还原成 NiS，然后加盐酸释出 H_2S，用碱性丙酮溶液吸收，再用 $Hg(Ac)_2$ 标准溶液滴定，以双硫腙为指示剂	适于测定石油产品中微量硫	

第七节　磷和砷的测定

含磷有机化合物通常是用氧化剂将磷氧化成磷酸后，再以适当的化学方法测定其含磷量。常用的氧化剂有纯氧(氧瓶燃烧法)，硝酸和硫酸混合液，过氧化钠等。

氧瓶燃烧法测定磷比较简便、快速，燃烧后有机磷分解成磷的氧化物，这些氧化物被吸收液吸收后，除生成正磷酸外，还可能有部分呈焦磷酸和偏磷酸形式存在，因此在燃烧吸收后，须将吸收液煮沸数分钟或同时加过硫酸铵等氧化剂，以使所有的磷都转变成正磷酸形式，然后用比色法或容量法测定。

用氧瓶燃烧法测定有机物中微量磷时，为使试样分解完全，可根据试样类型不同，采用不同的助燃剂和助氧化剂；例如对难分解的化合物，可用乙二醇为助燃剂，高氯酸铵为助氧化剂；对含硅有机化合物，须用碳酸钠为助燃剂。

含砷有机化合物中砷的测定，与测定磷的方法相类似，通常先用适当的氧化剂将砷氧化成砷酸后，然后进行测定。测定磷所用的氧瓶燃烧法、湿法氧化法和过氧化钠熔融法均可用于砷的测定，但因砷与铂能形成合金，故氧瓶燃烧法不可用铂钩，而须用石英丝钩，以稀碘溶液为吸收液，以保证所有的砷均成为五价砷(砷酸)，然后用碘化钾还原砷酸，释出的碘用硫代硫酸钠标准溶液滴定。对于微量砷也可用砷钼蓝比色法测定。

测定有机化合物中磷和砷的化学方法分别见表 15-13 和表 15-14。

表 15-13　测定有机化合物中磷的化学方法

方　法	反应及主要步骤	适用范围	备　注
湿法燃烧法	试样与 HNO_3 和 H_2SO_4 的混合液在水汽浴上消化成 H_3PO_4，并转化成 $(NH_4)_3PO_4\cdot 12MoO_3$，用重量法或中和法测定	一般有机化合物	加 30%H_2O_2 以加速消化（特别是当有 Ba^{2+} 存在时）
	试样如上法消化后，生成的 H_3PO_4 用钼蓝比色法测定	一般有机化合物中微量磷	
氧弹法	试样在封闭管中用 Na_2O_2 熔融酸化后，用一般方法测定生成的 H_3PO_4	一般有机化合物	熔融混合物中加蔗糖和 KNO_3
试样在金属弹中于高压氧气下分解	试液用 HNO_3 和 $HClO_4$ 加热至冒白烟，最后用磷钒钼黄法比色测定	一般有机化合物中微量磷	
氧瓶燃烧法	用 0.005mol·L^{-1} $Co(NO_3)_2$ 标准溶液滴定 PO_4^{3-}，以铬黑 T 为指示剂	一般有机化合物	
	用 0.01mol·L^{-1}硝酸镧标准溶液滴定 PO_4^{3-}，以铬天青 S 为指示剂	含 N、Cl、Br、I、S、F 的有机化合物	
试样用 $HClO_4$-HNO_3 消化	用钼蓝比色法测定生成的 H_3PO_4	一般有机化合物中微量磷	
用 14%的 Br_2（在 80%的乙酸中）溶液萃取磷	用自动分析仪比色测定	一般有机化合物中微量磷	
试样溶于冰醋酸	加 0.01667mol·L^{-1} $KMnO_4$ 和 KI，用 0.1mol·L^{-1} $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定释出的 I_2	一般有机化合物	本法用于测定叔膦和叔胂中的 P^{3+} 和 As^{3+}；对于 P^{5+} 和 As^{5+} 化合物，须先用 $LiAlH_4$ 还原成 P^{3+} 和 As^{3+}

表 15-14　测定有机化合物中砷的化学方法

方　法	反应及主要步骤	适用范围	备　注
湿法氧化：试样用 $HNO_3+H_2SO_4$ 消化→H_3AsO_4	加酸性的 KI，用 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液滴定释出的 I_2	常量，半微量	
氧瓶燃烧法分解试样	用碘溶液作吸收液，用钼蓝法比色测定	半微量，微量	燃烧瓶中不用铂钩而用石英丝钩
金属弹中用 Na_2O_2 熔融法分解试样	吸收液经酸化后，加 KI，用 0.02mol·$L^{-1}$$Na_2S_2O_3$ 标准溶液滴定释出的碘，以淀粉为指示剂	常量，半微量	试样混以蔗糖
试样经灰化，消化或富集成 H_3AsO_4	在酸性介质中，先后用 KI，$SnCl_2$ 及金属锌处理，生成的 AsH_3 用二乙基二硫代氨基甲酸银-麻黄素氯仿溶液处理显色，在波长 520nm 处测吸光度	微量	

第八节　汞、硅和硼的测定

有机汞的测定方法一般有两种类型：其一是试样分解，析出的汞溶解后用容量沉淀法或络合滴定法测定。另一类是将析出的汞直接用金或银吸收，用重量法测定（表 15-15）。

有机化合物硅的最后测定法与无机硅相似，常用的是重量法和硅钼蓝比色法，所不同的是试样的分解方法（表 15-16）。

测定硼的方法都是将试样分解后，在甘露醇存在下用标准碱滴定，微量硼也可用比色法测

定(表 15-17)。

表 15-15 测定有机化合物中汞的化学方法

方法	反应及主要步骤	适用范围	备注
1. 容量法			
(1) 容量沉淀法	试样用一乙醇胺分解,将析出的金属汞溶于稀硝酸,用 KSCN 标准溶液滴定,以铁铵矾为指示剂	有机汞盐	
	试样用金属钠,乙醇胺和 1,4-二氧六环加热回流,析出的汞同上法测定	有机汞化合物	
(2) 络合滴定	试样用 HNO_3-H_2SO_4-$HClO_3$ 煮沸、分解后,加过量 EDTA 溶液,用硫酸镁标准溶液回滴		
	试样用上法分解后,用 EDTA 标准液直接滴定,以坚牢海军蓝为指示剂		
(3) 碘量法	$2RHgX+4KI=R\cdot Hg\cdot R+2KX+K_2HgI_4$ $RHgR+K_2HgI_4=2R\cdot HgI+2KI$ $RHgI+I_2=RI+HgI_2$ $RHgR+2I_2=2RI+HgI_2$ 试样与 I_2(KI 存在下)溶液回流,酸化,用硫代硫酸钠标准溶液回滴剩余的 I_2	氯化乙基汞,溴化苯汞,乙酸苯汞	
2. 重量法	(1) 试样在填有金属铜(吸收氮的氧化物),MnO_2-Co_3O_4-CuO 混合催化剂,MnO_2-Co_3O_4-Ag(硫和卤素燃烧产物的吸收剂)的燃烧管中,在氮气流下燃烧分解,燃烧产物用填充银粒的吸收漏斗吸收后,测其增重		
	(2) 试样在填有高锰酸银热解产物的燃烧管中,在氮气流下进行燃烧,用与燃烧管连接装有银毛和高锰酸银热解产物的吸收管吸收汞,测其增重		
	(3) 将试样装在坩埚中,在其上依次用氧化铜粉末,铜、铁覆盖,将吸收汞蒸气用的金板盖在坩埚上,金板上面装黄铜制水冷凝管,在 500℃ 下加热 15min,洗涤、干燥金板,并测其增重		
3. 冷原子吸收法	用盐酸处理后,再用苯萃取生成的氯化甲基汞,然后用半胱氨酸反萃取,将反萃取液用 $KMnO_4$-H_2SO_4 湿法氧化成 Hg^{2+},用盐酸羟胺还原后,再用测汞仪测定	适于测生物体中甲基汞化物	

表 15-16 测定有机化合物中硅的化学方法

方法	反应及主要步骤	适用范围	备注
酸碱滴定法	(1) 试样与氢氧化钾在封闭管中熔化,最后用酸量法测定		
	(2) 试样与铬酸-硫酸混合酸在 150℃ 下加热 30min,过滤,生成的硅酸用氢氧化钠溶解,在盐酸存在下转化为 SiF_6^{2-},用标准碱滴定过量的酸		
重量法	(1) 试样用浓 H_2SO_4 和浓 HNO_3 加热分解、氧化,生成的 SiO_2 用重量法测定		易氧化的有机硅化合物,可单独用浓 H_2SO_4;难氧化的,用发烟硫酸和发烟硝酸混合物或 60% $HClO_4$ 或 60% $HClO_4$ 与浓 HNO_3 混合物分解氧化
	(2) 试样与高锰酸钾在封闭管中熔融,生成的 SiO_2 用重量法测定		
气量法	试样在 CO_2 气流中用 H_2SO_4 分解(280~300℃),释出的 CH_4 用气量法测定(CO_2 用 KOH 吸收,其他燃烧产物用炭吸收)	Si 原子上联接甲基的化合物	

续表

方　法	反应及主要步骤	适用范围	备　注
比色法	在金属弹中与Na_2O_2熔融分解试样。用硅钼蓝比色法测定 在铜坩埚中燃烧分解试样，按常法测定 与$NaCl$-NiO-H_2SO_4共热分解试样，按常法测定		

表 15-17　测定有机化合物中硼的化学方法

方　法	反应及主要步骤	适用范围	备　注
氧瓶燃烧法	按一般氧瓶燃烧法分解试样，用水为吸收液，在甘露醇存在下，用$0.01mol \cdot L^{-1}$ NaOH标准溶液滴定至pH=7.8～8.0 按一般氧瓶燃烧法分解试样并吸收分解产物后，在甘露醇存在下，用$0.1mol \cdot L^{-1}$ NaOH标准溶液滴定，以溴甲酚红紫为指示剂		
金属弹法	在金属弹中用Na_2O_2熔融、分解试样，在甘露醇存在下用标准碱滴定	同时可用硅钼蓝法测定Si	

第九节　有机官能团定量分析

一、有机官能团

有机化合物的官能团是指化合物分子中具有一定结构特征且反映了该化合物的某些物理特性或化学特性的原子或原子团，官能团的分析有仪器分析法和化学分析法两类。前者有电分析化学方法，色谱法，原子吸收分光光度法、紫外分光光度法，红外光谱分析法、核磁共振谱波谱法、质谱法等，将在本《手册》各相应分册中介绍。本节只着重介绍后者。

官能团分析有以下特点：

(1) 元素分析是将有机化合物彻底破坏而后进行简单测定，而官能团分析时须从整体上考虑，主要通过官能团之间的转化反应进行测定，不但考虑其同一类官能团所具有的共性，更要考虑分子其余部分结构对待测官能团化学活性的影响。故严格地讲，目前尚无一种分析方法能普遍适应于所有含同类官能团的化合物。需根据具体分析对象，灵活掌握实验条件。

(2) 测定官能团的反应的反应为数众多，不少属于专属反应。因而，只要分析方法选择合适，便可避免其他共存成分的干扰，样品分析前也就不必分离、提纯。

(3) 官能团分析多用于成分分析，其相对误差可在±5%范围内变动。

表15-18列出较常见的能用化学方法测定的官能团。

表 15-18　常见官能团及测定方法[1]

名　称	结　构	化学分析法	备注
含碳氢官能团			
碳甲基	$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-CH_3$	CrO_3氧化后滴定	

续表

名　称	结　构	化 学 分 析 法	备注
活泼亚甲基	$>CH_2$	与苯甲醛缩合后分光光度法测定	
双　键	$>C=C<$	(1) 与 Cl_2,Br_2,ICl,IBr,BrCl 加成后碘量法滴定 (2) 催化氢化后,气量法测定 (3) 与汞盐加成后滴定 (4) 与过苯甲酸加成后,碘量法测定 (5) 与 RSH,R_2NH,$Na_2S_2O_3$ 加成后测定	
共轭双键	$>C=C(-)-C(-)=C<$	(1) 与马来酸酐加成后滴定 (2) 与四氰乙烯反应 (3) 与对硝基重氮盐氟硼化钠反应后比色	
末端双键	$>C=CH_2$	(1) 与过苯甲酸加成后测定 (2) 氧化成甲醛后比色	
炔键	$-C\equiv C-$	(1) 甲醇加成,水解成酮后测定 (2) 水加成后用重量或容量法测定生成的酮 (3) 选择性氢化 (4) 与汞盐加成	
末端炔键	$-C\equiv CH$	(1) 与 $AgNO_3$ 反应后滴定 (2) 与 K_2HgI_4 反应后滴定 (3) 与 Cu_2Cl_2 反应后滴定	
异丙叉基	$(CH_3)_2C=C<$	氧化裂解成丙酮后测定	
芳　核	⌬	(1) 四腈乙烯,光度滴定 (2) 马来酸酐测蒽 (3) 硝化后比色	
含氧官能团			
醇羟基	R—OH	(1) 酯化后用碱滴定 (2) 酯化后测定水 (3) 酯化后,酯的羟肟酸盐比色测定 (4) CH_2N_2 酯化后测定 OCH_3 (5) 测活泼 H (6) $K_2Cr_2O_7$ 氧化后滴定 (7) 形成黄原酸镍后络合滴定	
羟甲基	$-CH_2OH$	(1) HIO_4 氧化成甲醛后比色 (2) 与苯酚缩合后测生成的水	
酚羟基	ArOH	(1) 溴化后碘量法滴定 (2) 非水滴定 (3) 铁氰化钾氧化后碘量法测定 (4) $HClO_4$ 催化乙酰化后滴定 (5) 活泼 H 测定 (6) 比色法	
烯　醇	$>C=C(OH)-$	CH_3MgI 反应后气量法测定	
邻二醇	$>C(OH)-C(OH)<$	HIO_4 氧化后碘量法测定	

续表

名称	结构	化学分析法	备注
烷氧基	$>C-OR$	HI 裂解后重量法、或容量法或气液色谱法测定	
乙烯醚基	$>C-O-CH=CH_2$	水解后生成的乙醛用 $NaHSO_3$ 法或肟法测定	
环氧乙烷基	$>C-C<$（C、C 间以 O 桥连）	(1) 用 HCl 分解样品后，用碱回滴 (2) 用 HCl 分解后，用 Ag^+ 滴定 (3) 用 $MgCl_2$ 或 Na_2SO_3 分解后，用酸滴定 (4) $HClO_4$ 氧化后，比色测定生成的醛	
羰　基	$>C=O$	(1) 重量法测 2,4-二硝基苯腙等 (2) 与羟胺盐酸盐形成肟后，用碱滴定 (3) 与 CH_3MgI 加成后，气量法测定 (4) 用 $LiAlH_4$ 或 $NaBH_4$ 还原后，气量法测定 (5) 用 $LiAlH_4$ 在非水介质中氧化还原法滴定	
醛	$R-CHO$	(1) 变色酸比色测甲醛 (2) Ag_2O 氧化醛，测定生成的 RCOOM (3) 与双甲酮反应后，重量法测醛 (4) 与 Na_2SO_3 加成后，用酸滴定	
甲基酮	$CH_3-C(=O)-$	(1) 与 $NaHSO_3$ 加成后滴定 (2) 用碘仿法反应后，碘量法滴定或比色	
醌	对苯醌环（O=C₆<=O）	(1) $TiCl_3$ 还原后滴定 (2) $NaBH_4$ 还原后，用气量法测定 (3) 与 $C_4H_9NH_2$，$NH_2CH_2CH_2NH_2$ 等反应后比色	
缩醛或缩酮	$>C(OR)_2$	(1) 烷氧基测定 (2) 水解后测羰基	
亚甲醚	$(-O)_2CH_2$	(1) 强酸水解后，用变色酸比色法测甲醛 (2) 水解后，制成 2,4-二硝基苯腙，用 Ti^{3+} 滴定	
羧　基	$-COOH$	(1) 碱滴定 (2) 脱羧后，用气量法测定	
羧酸金属盐	$-COO^- M^+$	(1) 碱金属盐非水滴定 (2) 灰化后称量 (3) 酸化后，水汽蒸出羧酸滴定 (4) 离子交换析出酸滴定	
羧酸酯基	$-COOR$	(1) 水解后滴定 (2) CH_3MgI、$LiAlH_4$ 测酯基 (3) 羟肟酸比色测定	
内酯基	$>C-(CR)_n-C=O$（两端以 O 连成环）	(1) 用碱水解后回滴 (2) 羟肟酸比色测定	
酸酐基	$(RCO)_2O$	(1) 形成酰苯胺用碘量法回滴 (2) 用 CH_3ONa 直接滴定 (3) 用吡啶＋水(1:1)水解后，再用 NaOH 滴定 (4) 与 吗啉（O⟨ ⟩NH）反应后，用 HCl 回滴 (5) 比色(羟肟酸)	

续表

名　称	结　构	化学分析法	备注
酰卤基	$R-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-X$	(1) 测卤离子 (2) $NaOCH_3$ 非水滴定 (3) NaOH 水解后回滴 (4) 羟肟酸比色	
酰基	$R-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-$	酸水解后，用水汽蒸出酸滴定	
糖　基	$-CO-\overset{\vert}{C}(OH)-\overset{\vert}{C}(OH)-$	HIO_4 氧化后，碘量法测定 分光光度法测定	
含氮化合物			
硝　基 亚硝基 氮氧化物	$-NO_2$ $-NO$ $>N\rightarrow O$	(1) Ti^{3+} 还原滴定 (2) V^{2+} 还原滴定 (3) 非水滴定 (4) 库仑滴定 (5) 催化加氢 (6) $NaBH_4$ 还原气量法测定 (7) 比色	
胺　基	RNH_2 R_2NH R_3N 杂环氮	(1) 水及非水滴定 (2) 亚硝化析出 N_2 气量测伯胺 (3) HNO_2 滴定测仲胺及芳胺 (4) 比色	
铵　盐	RNH_3^+ $R_2NH_2^+$ R_3NH^+ R_4N^+	(1) 非水滴定 (2) 四苯硼化钠沉淀法测定	
烷氮基	$>NR$	HI 裂解形成 RI 用 G·C_2 滴定或重量法测定	
氨基酸		(1) 非水滴定 (2) 甲醛保护滴定法 (3) 比色 (a) 2,4-二硝基氟苯反应后比色 (b) 水合茚满三酮反应后比色	
酰　胺	$R\underset{\underset{O}{\Vert}}{C}NRR''$	(1) $LiAlH_4$ 还原后，用水汽蒸出胺滴定 (2) $LiAlH_4$ 还原后，用气量法测过剩的试剂 (3) CH_3MgI 测活泼 H(R 或 R''=H) (4) NaOH 水解后，滴定析出的 NH_3 (5) HNO_2 反应后，用气量法测 N_2	
内酰胺		HCl 水解后碱滴定	
亚酰胺		同酰胺的(1)，(2)法	
腈　基	$-CN$	(1) H_2O_2，KOH 水解后滴定析出的氨 (2) CH_3Mg 加成后，用气量法测过量试剂 (3) 羟肟酸比色	
叠氮基	$-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-N_3$	Na_3AsO_3 还原后碘量法测定	
异腈基	$-NC$	(1) CH_3MgI 加成后气量法测过量试剂 (2) 酸水解后测生成的胺	
异腈酸酯基	$-NCO$	(1) 与 RNH_2 加成后滴定过量胺 (2) 与羟胺反应形成羟肟酸，比色	

续表

名　称	结　构	化学分析法	备注
偶　氮	—C—N═N—C—	亚钛还原滴定	
重氮 diazo	C═N 或 $ArN_2^+Cl^-$	(1) 脂肪重氮物用酸分解后气量测氮芳香重氮物用 Cu^+ 催化气量测氮 (2) 亚钛还原滴定 (3) 偶联比色	
氧化偶氮 Azoxy	—N═N— ↓ O	还原滴定	
氢化偶氮 hyclazo	—NH—NH—	亚钛还原滴定	
肼　基	$R—NHNH_2$″	(1) 氧化后气量法测定氮 (2) 亚钛还原滴定	
酰肼基	$R—C(=O)—NHNH_2$	(1) 氧化后气量法测定氮 (2) 亚钛还原滴定	
缩氨基	$RNH—C(=O)—NHNH_2$	(1) 氧化后，用气量法测定氮 (2) 亚钛还原滴定	
含硫官能团			
巯　基	—SH	(1) $AgNO_3$ 电流滴定 (2) Hg^{2+} 库仑滴定 (3) KIO_3 碘量法滴定 (4) 比色	
硫　醚	RSR RSSR	(1) 溴氧化后碘量法滴定 (2) $AgNO_3$ 电位滴定 (3) Hg^{2+} 电流滴定(C_2H_5HgCl) (4) Zn 还原成 RSH 后测定 (5) 脂 RSR 与 I_2 形成络合物在 308nm 处光度测定	
磺　酸	RSO_2OH	(1) 碱滴定，可用电位差示滴定(与 H_2SO_4 共存时) (2) 磺酸钠盐可用离子交换成游离酸后滴定 (3) 转化成 RSO_2Cl 后，用气相色谱测定 (4) 磺酸钠灰化称重	
亚磺酸	RSOOH	(1) 碱滴定 (2) $KMnO_4$ 氧化成磺酸后滴定	
磺酰胺	RSO_2NHR	(1) 非水滴定(a)(作为酸)(b)(作为碱) (2) Ag_2NO_3 滴定法 (3) 亚硝酸盐滴定 (4) 比色	
砜　基	$—SO_2—$	燃烧后测 SO_4^{2-}	
亚砜基	—SO—	(1) 还原为 RSH 后滴定 (2) $HClO_4$ 非水滴定	
异硫氰酸酯	—NCS	与伯、仲胺反应后回滴	
硫氰酸酯	—CNS	碱水解后比色	
硫脲基	$—NHC(=S)—NH_2$	(1) $(CH_3COO)_2Hg$ 存在下 $HClO_4$ 滴定 (2) HIO_4 氧化后碘量法测定 (3) 库仑滴定 (4) 比色	

续表

名称	结构	化学分析法	备注
缩氨基硫脲基	RNHNH—C(=S)—NH₂	同硫脲基分析方法之(2)	
黄原酸酯基	MS—C(=S)—SR	(1) 碘量法 (2) 非水滴定	
硫醇酸酯基	R—C(=O)—SR	比色	
荒氨酸基	R_2N—C(=S)—SH	水解生成 CS_2,转化为黄原酸盐后碘量法测定	

二、官能团的分析方法

官能团分析中常用的化学分析方法大致有酸碱滴定法(表 15-19～15-24)、氧化还原法(表 15-25～15-27)、滴定测水法(表 15-28)、沉淀滴定及重量法(表 15-29)、气体测量法(表 15-30)、分光光度法(表(15-31)、专属反应(表 15-32)、原子吸收分光光度法(表 15-33)、色谱法。

1. 酸碱滴定法

由于有机物在水中溶解度大多很小,以及大多数有机物的酸碱性太弱,因而在水介质中进行有机物的酸碱滴定法难有敏锐终点,故多采用非水滴定法。所选滴定介质(溶剂)为:

(1) 试样碱性弱则选择中性或酸性溶剂(如乙酸介质);

(2) 中等强度有机酸试样选用酸性比水弱的两性溶剂(醇类),选用介电常数较高的质子惰性溶剂乙腈、丙酮、环丁砜等适合于电位滴定,且便于差示滴定不同强度的混合酸;

(3) 试样酸性很弱时选用正丁胺、乙二胺、吡啶等碱性溶剂。此类溶剂对有机弱酸有拉平效应,不宜滴定混合酸。

滴定剂应选择强酸(滴定碱用 $HClO_4$)或强碱(用甲醇钠、甲醇钾滴定酸)。若样品酸性较弱,可选用胺化锂铝 $(LiAlNR_2)_4$ 或三苯甲烷钠作滴定剂。

指示终点方法可选用指示剂目视法或电位滴定法。在非水介质中 pH 值已失去原来的意义,可直接以毫伏数替代 pH 值作图。

表 15-19 可直接滴定的酸性官能团[1]

酸性官能团	滴定剂	酸性官能团	滴定剂
羧酸	NaOH	亚酰胺	$NaOCH_3$
酰卤	CH_3OK	酰肼	$NaOCH_3$
酐	CH_3OK	吡咯	$NaO(C_6H_5)_3$
氨基酸	NaOH	2,4-二硝基苯腙	$(C_4H_9)_4NOH$
过酸	$NaOCH_2CH_2NH_2$	3,5-二硝基苯甲酸酯等	$(C_4H_9)_4NOH$
酚	NaOH(光度法) $NaOCH_2CH_2NH_2$ $(C_4H_9)_4NOH$	甘油硝酸酯 弱碱盐 磺酰胺	$(C_4H_9)_4NOH$ $NaOCH_3$ $NaOCH_3$
醇	$LiAl[N(C_4H_9)_2]_4$	苯酚酯	$NaOCH_2CH_2NH_2$
活泼亚甲基	$KOCH_3$		
巴比土酸	$LiOCH_3$ $(C_4H_9)_4NOH$		

表 15-20 可直接滴定的碱性官能团[1]

化合物类型	溶剂	滴定剂	终点指示	备注
胺	冰醋酸等	$HClO_4$	目视或电位	pK_b<13 的胺
氮杂环	冰醋酸等	$HClO_4$	目视或电位	
植物碱	冰醋酸等	$HClO_4$	目视或电位	
嘌呤类	硝基甲烷-醋酐	$HClO_4$	电位	
噻唑,噁唑类	硝基甲烷-醋酐或冰醋酸-醋酐	$HClO_4$	电位	
脒,肼	冰醋酸	$HClO_4$	目视或电位	
酮亚胺	冰醋酸	$HClO_4$	目视	
氨基酸	冰醋酸	$HClO_4$	目视	可加过量$HClO_4$后,用CH_3COOK 回滴
氨的羧酸盐	冰醋酸	$HClO_4$	目视,电位	加 $Hg(OAC)_2$
胺的盐酸盐	冰醋酸	$HClO_4$	目视	
胺的硫酸及硝酸盐	冰醋酸	$HClO_4$	电位	
碱金属羧酸盐	乙腈	$HClO_4$	目视	
铜、汞、钴等羧酸盐	冰醋酸	$HClO_4$	电位	
碱金属黄原酸盐	乙酸酐	$HClO_4$	目视	
脲	乙酸酐	$HClO_4$	目视,电位	
酰胺	乙酸酐	$HClO_4$	目视,电位	
胺氧化物	冰醋酸	$HClO_4$	目视,电位	
硫醇	冰醋酸	$HClO_4$	目视	加 $Hg(OAC)_2$
硫脲	冰醋酸	$HClO_4$	目视	加 $Hg(OAC)_2$
磺酰胺	乙酸酐	$HClO_4$	目视	
亚砜	乙酸酐	$HClO_4$	电位	
取代膦	甲醇	$HClO_4$	电位	

表 15-21 酸碱滴定法间接测定的官能团[1]

化合物类型	分析方法
甲基	CrO_3 氧化成醋酸用碱滴定
烯	过量吗啉加成后用 HCl 滴定
炔基($-C\equiv CH$)	$AgNO_3$ 或 $AgClO_4$ 反应后,滴定析出的酸
共轭双烯	马来酸酐加成后,碱滴定未反应的酸酐或用碱滴定
醇基	酰化后水解过量的酐或酰氯用碱滴定
邻二醇基	HIO_4 氧化后,用 NaOH 滴定过量的高碘酸
环氧乙烷基	HCl 加成后,碱滴定过量的 HCl
羰基	NH_2OH,HCl 缩合后,用碱滴定析出的 HCl
酸酐	① 碱水解后,酸滴定过量的碱;② 仲胺反应后滴定过量的仲胺
酰卤基	① 碱水解后,酸滴定过量的碱;② 仲胺反应后滴定过量的仲胺
酯基	① 碱水解后,酸滴定过量的碱;② 仲胺反应后滴定过量的仲胺
乙酰基	水解蒸出乙酸碱滴定
羧酸盐	阳离子交换后,用碱滴定游离酸
氨基酸	甲醛掩蔽氨基后,用碱滴定羧基
异氰酸酯基	仲胺反应后,用 $HClO_4$ 滴定过量的仲胺
异硫氰酸酯基	仲胺反应后,用 $HClO_4$ 滴定过量的仲胺
醛基	$H_2SO_4+Na_2SO_3$ 加成后,用 NaOH 滴定过量的酸
糖	HIO_4 氧化后,碱滴定产生的甲酸
酰氨基	碱水解后,用酸滴定过量的碱
氰基	H_2O_2+NaOH 水解后,用酸滴定过量的碱或水解蒸出 NH_3,用酸滴定
氨基甲酸酯	CH_3ONa 反应后用苯甲酸回滴
硫醇基	① 与 ICH_2CONH_2 反应后,测定析出的 HI ② 与 $CH_2{=}CHCN$ 加成后过量的丙烯腈用碱量法测定 ③ 与 $Hg(OAc)_2$ 反应后用碱滴定析出的 HOAc
CH═CH—Y CY═CNCOOP 等	① 与 Na_2SO_2 加成后用酸滴定析出的碱 ② 与仲胺加成后,用酸滴定
植物碱盐	阳离子交换后用酸滴定

表 15-22 滴定酸性官能团用的指示剂[1]

指示剂	颜色变化	pH 范围	备注
麝香草酚蓝	红→黄	1.2～2.8	适用于醇、苯、DMF、正丁胺中，不适用乙二胺中
	黄→蓝	8.0～9.6	
喹哪啶红	无色→红	1.4～3.2	
酚红	黄→红	6.8～8.4	
间甲酚紫	黄→红	7.4～9.0	
酚酞	无色→红	8.3～10	
麝香草酚酞	无色→蓝	9.3～11	
偶氮紫	红→蓝	9.3～11	适用于乙二胺，吡啶、正丁胺、DMF 中滴定弱酸，不适用于苯及烃中
对氨基偶氮苯	橙→黄		
邻硝基苯胺	黄→红		适用于乙二胺 、DMF 中滴定酚类，不适用于苯或醇中
4-氨基-4-硝基偶氮苯	红→蓝		适用于 $KOCH_3$ 滴定
β-萘氨基偶氮苯			适用于$(R_2N)_4AlLi$ 滴定

表 15-23 用于非水滴定弱碱的指示剂[1]

指示剂	终点颜色	滴定用溶剂
甲基紫或结晶紫	紫蓝绿→黄	乙酸，乙腈，苯，硝基甲烷，硝基甲烷-乙酸酐
甲基红	黄→红	1,4-二氧六环，异丙醇，乙二醇
改良的甲基橙	黄→红	1,4-二氧六环
1,2-二苯基丙酮	无色→黄	}硝基甲烷-乙酸酐，乙酸酐-乙酸
三苯甲醇	无色→黄	

表 15-24 电位滴定酸性官能团用的电极[1]

电极	溶剂	滴定剂	电极	溶剂	滴定剂
玻璃-甘汞	水，醇	NaOH	Pt-Pt	乙二胺	R_4NOH
玻璃-甘汞	DMF，吡啶	$NaOCH_3$	Sb-Sb	乙二胺	$NaOCH_3$
玻璃-甘汞	乙腈，丙酮	$NaOCH_3$	Al-Al	水	NaOH
玻璃-甘汞	DMF，乙二胺	R_4NOH	Pt-甘汞	乙二胺	$NaOCH_3$
玻璃-铂	甲基异丁基酮	R_4NOH	Sb-甘汞	乙二胺	$NaOCH_3$
玻璃-锑	正丁胺	$NaOCH_3$			

2. 氧化还原法

氧化还原法中应用较多的是碘量法、低价金属盐还原法和金属氢化物还原法。

（1）碘量法　因有两个突出优点而特别运用于微量分析：①终点敏锐；②具有化学倍增效应（在测定 1mol 量官能团样品时往往可消耗或转生一倍、几倍乃至数十倍 mol 量的碘）。

（2）低价金属盐还原法　以亚钛还原法最通用，且适用于微量分析。

表 15-25 用亚钛盐还原滴定的官能团[1]

官能团	还原反应式	所需亚钛盐 n/mol
硝基	$Ar—NO_2 + 6Ti^{3+} + 6H^+ \longrightarrow ArNH_2 + 6Ti^{4+} + 2H_2O$	6
亚硝基	$Ar—NO + 4Ti^{3+} + 4H^+ \longrightarrow ArNH_2 + 4Ti^{4+}H_2O$	4
硝酸酯基	$RONO_2 + 8Ti^{3+} + 8H^+ \longrightarrow ROH + NH_3 + 8Ti^{4+} + 2H_2O$	8
N-氧化物	$\rangle N:O + 2Ti^{3+} + 2H^+ \longrightarrow \rangle N + 2Ti^{4+}H_2O$	2
肼基	$ArNHNH_2 + 3Ti^{3+} + 3H^+ \longrightarrow ArNH_2 + 3Ti^{4+} + NH_4^+$	3
偶氮基	$Ar—N═N—Ar' + 4Ti^{3+} + 4H^{4+} \longrightarrow ArNH_2 + Ar'NH_2 + 4Ti^{4+}$	4

续表

官能团	还 原 反 应 式	所需亚钛盐 n/mol
氧化偶氮基	$Ar-\underset{\diagdown O \diagup}{N-N}-Ar' + 6Ti^{3+} + 6H^+ \longrightarrow ArNH_2 + Ar'NH_2 + 6Ti^{4+} + H_2O$	6
氢化偶氮基	$ArNHNHAr' + 2Ti^{3+} + 2H^+ \longrightarrow ArNH_2 + Ar'NH_2 + 2Ti^{4+}$	2
羟氨基	$ArNHOH + 2Ti^{3+} + 2H^+ \longrightarrow ArNH_2 + 2Ti^{4+} + H_2O$	2
重氮盐	$2[C_6H_5N\equiv N]^- + 4Ti^{3+} + 2H^+ \longrightarrow C_6H_5-N=N-\underset{NH_2}{\underset{\mid}{N}}-C_6H_5 + 4Ti^{4+}$	2
过氧化物	$R-OO-R + 2Ti^{3+} + 2H^+ \longrightarrow ROR + 2Ti^{4+} + H_2O$	2
醌	$O=C(A)C=O + 2Ti^{3+} + 2H^+ \longrightarrow HOC(A)COH + 2Ti^{4+}$	2
亚砜基	$R-SO-R' + 2Ti^{3+} + 2H^+ \longrightarrow R-S-R' + 2Ti^{4+} + H_2O$	2

(3) 金属氢化物还原法　采用氢化锂铝作还原剂，测定时可选用下列几种方式：

① 气量法　测定活泼氢时加入过量试剂，直接收集析出的氢气，由体积换算出活泼氢含量。测双键官能团时用间接气量法(加入已知量过量试剂反应，再加入醇溶液测量与过量试剂反应析出之氢气)。

② 燃烧法　将上述反应析出三氢燃烧氧化为水，在(1100～1200)℃下通过焦炭使之成CO，此CO与五氧化二碘反应所析出三碘经NaOH吸收后再由碘的乙酸溶液转变为碘酸盐，加入过量KI后以标准$Na_2S_2O_3$溶液滴定定量释放的游离碘。方法准确度较气量法高，但太繁复。

③ 回滴法　回滴法可克服$LiAlH_4$反应活性大、所配制溶液不稳定、某些酯、羧酸、高级酮反应慢等缺点，可用电位法或目视法确定滴定终点。

④ 测还原产物法　$LiAlH_4$或$NaBH_4$只作为还原剂用而不参与化学计量，用气量法或滴定法测定其反应产物。

表 15-26　可用 $LiAlH_4$ 测定的官能团[1]

官能团	反 应 式	方 法
双键	$4\ {>}C{=}C{<} + LiAlH_4 + 4ROH \xrightarrow{Pt} LiAl(OR)_4 + {>}CH{-}CH{<}$	催化氢化，气量法
醇羟基	$4ROH + LiAlH_4 \longrightarrow LiAl(OR)_4 + 4H_2$	气量法，回滴法
烯醇基	$4\ {>}C{=}C{<}_{OH} + LiAlH_4 \longrightarrow LiAl({>}C{=}C{<}_{O})_4 + 4HK_2$	气量法，回滴法
酚羟基	$4ArOH + LiAlH_4 \longrightarrow LiAl(OAr)_4 + 4H_2$	气量法，回滴法
醛基	$4RCHO + LiAlH_4 \longrightarrow LiAl(OCH_2R)_4$	回滴法
酮基	$4R_2CO + LiAlH_4 \longrightarrow LiAl(OCHR_2)_4$	气量法，回滴法
羧基	$4RCOOH + LiAlH_4 \longrightarrow LiAl(OCH_2R)_4 + 4H_2 + 2LiAlO_2$	气量法，回滴法，燃烧法
酯基	$4RCOOR' + 2LiAlH_4 \longrightarrow LiAl(OCH_2R)_4 + LiAl(OR')_4$	气量法，回滴法
一级酰胺	$2RCONH_2 + 2LiAlH_4 \longrightarrow LiAl(NCH_2R)_2 + LiAlO_2 + 4H_2$	气量法，回滴法，还原测胺法
二级酰胺	$4RCONHR' + 3LiAlH_4 \longrightarrow LiAl(OCH_2R)_4 + 2LiAl(NR')_4 + 4H_2$	气量法，回滴法，还原测胺法
或	$4RCONHR' + 3LiAlH_4 \longrightarrow LiAl(RCH_2NR')_4 + 2LiAlO_2 + 4H_2$	
三级酰胺	$2RCONR_2' + LiAlH_4 \longrightarrow 2RCH_2NR_2 + LiAlO_2$	
或	$4RCONR_2' + 2LiAlH_4 \longrightarrow LiAl(OCH_2R)_4 + LiAl(NR_2')_4$	气量法，回滴法，还原测胺法
亚酰胺	$(RCO)_2NH + LiAlH_4 \longrightarrow (RCH_2)_2NH + LiAlO_2$	还原测胺法
氰基	$2RCN + LiAlH_4 \longrightarrow LiAl(NCH_2R)_2$	回滴法
硝基	$2RNO_2 + 3LiAlH_4 \longrightarrow LiAl(NR)_2 + 2LiAlO_2 + 6H_2$	气量法，燃烧法，回滴法
	$2ArNO_2 + 2LiAlH_4 \longrightarrow 2LiAlO_2 + ArN{=}NAr + 4H_2$	

续表

官能团	反　应　式	方　法
伯氨基	$2RNH_2+LiAlH_4\longrightarrow LiAl(NR)_2+4H_2$	气量法,回滴法
仲氨基	$4R_2NH+LiAlH_4\longrightarrow LiAl(NR_2)_4+4H_2$	气量法,回滴法
巯　基	$4RSH+LiAlH_4\longrightarrow LiAl(SR)_4+4H_2$	气量法

表 15-27　氧化还原法测定的官能团

官　能　团	氧　化　还　原　测　定　法
碳甲基	CrO_3 氧化成 CH_3COOH 后滴定
双键	过苯甲酸环氧化;臭氧化;高碘酸氧化;卤素加成
末端双键	氧化裂解成甲醛后比色测定
邻二醇基	高碘酸氧化
烷氧基,烷氮基	形成 RI 与溴反应后碘量法测定
环氧乙酰基	(a) $HClO_4$ 氧化;(b) 与 HI 反应后碘量法测定
过氧化物	用 I^-,Fe^{2+},Ti^{3+},Sn^{2+},Mn^{2+}或 As_2O_3 还原后滴定
羰基	(a)$LiAlH_4$或$NaBH_4$还原;(b)形成苯腙或2,4-二硝基苯腙过量试制用碘量法或 Ti^{2+}滴定(c) 甲基酮用碘仿氧化反应测定
醛基	(a) Ag_2O 或 Cu_2O 或三氟过乙酸氧化;(b) $NaHSO_3$ 反应后过量试剂用碘量法测定
醌基	用 I^-,Ti^{3+}或 Sn^{2+}还原后滴定
α-羟基羰基糖	(a) 高碘酸,HOBr,$Fe(CN)_6^{3+}$,硫酸铈氧化;(b) $NaBH_4$ 还原
羧基	还原性羧基用 $KMnO_4$ 氧化滴定
酐	与 2,4-二硝基苯胺反应,过量试剂用碘量法测定
酰基	水解析出羧酸,碘量法测定
酰氨及亚酰氨基	$LiAlH_4$ 还原成胺后滴定,HBrO 氧化
硝基及亚硝基	用 Ti^{3+},Cr^{2+},Sn^{2+},V^{2+},Fe^{2+},Zn(Hg)x,Cd 还原
偶氮基	用 Ti^{3+}或 Cr^{2+}还原
肼基,酰肼基和缩胺脲基	用 IO_3^-,Br_2,I_2,ICl,BrCl 或 VO_3 氧化后滴定
氢化偶氮基	(a) Ti^{3+}还原;(b) $KMnO_4$ 氧化
巯基	用 I_2,IO_3^-,BrO_3^- 或 Cu^{2+}氧化后滴定
硫醚基	用 Br_2 或 ClO^-氧化
亚硫酰基	ClO^-氧化成 RSO_3^-
亚砜基	(a) 还原成硫醚;(b) 氧化成
硫脲	用 IO^-,H_2O_2,Br_2,或 SeO_2 氧化

3. 滴定测水法

用卡尔、费休法滴定某些官能团在化学反应过程中所产生(或消耗)的水分以定量的方法。

表 15-28　滴定测水法测定有机官能团[1]

官能团	反　应　式	备　注
羟基	$ROH+2CH_3COOH\xrightarrow{BF_3}CH_3COOR+H_2O$	能测叔醇;不受水、酸、酯的干扰
	$\gt C(OH)-CH\lt \xrightarrow[\triangle]{CH_3-C_6H_4-SO_3H} \gt C=C\lt +H_2O$	可在伯醇存在下测叔,仲醇
羰基	$R_2C=O+H_2NOH\cdot HCl\longrightarrow R_2C=NOH+HCl+H_2O$	醛或酮均可
	$R_2C=O+R'NH_2\longrightarrow R_2C=NR'+H_2O$	
羧基	$RCOOH+CH_3OH\xrightarrow{BF_3}RCOOCH_3+H_2O$	适用于有无机酸(硫酸除外)、磺酸和易水解的酯存在下测定羧酸
酸酐	$(RCO)_2O+H_2O\xrightarrow{BF_3}2RCOOH$	游离有机酸,无机酸,缓冲盐和酯等无干扰测反应剩余的水

续表

官能团	反应式	备注
腈	$RCN+H_2O \xrightarrow[CH_3COOH]{BF_3} RCONH_2$	测反应后剩余的水

4. 沉淀法

表 15-29 沉淀反应法测定有机官能团①[1]

官能团	沉淀反应	测定方法
烯键	与 OsO_4 及吡啶形成络合物沉淀	重量法
末端炔键	$—C≡CH + AgNO_3 \longrightarrow RC≡CAg + HNO_3$	重量法或容量法
醇羟基	转化为黄原酸镍沉淀	沉淀再溶解后滴定
酚羟基	与2,4-二硝基氟苯反应形成相应醚沉淀	重量法
烷氧基 烷氮基	与HI反应形成RI,转化为AgI沉淀	重量法
羰基	与2,4-二硝基苯肼反应形成相应腙沉淀	重量法
醛基	与双甲酮反应形成相应缩醛沉淀	重量法
糖	被 Cu^{2+} 氧化,生成 Cu_2O 沉淀	Cu_2O 溶解后滴定
羧酸基	形成重金属盐(Pb^{2+},Mn^{2+},Ca^{2+},Ba^{2+},Ag^{+})沉淀	重量法
酰氯基	与 $AgNO_3$ 反应形成 AgCl 沉淀	重量法
伯氨基及仲氨基	与 CS_2 反应形成荒氨酸后转化为镍盐沉淀	沉淀溶解后滴定
仲氨及叔氨基	与四苯硼化钠反应形成 TPB 盐沉淀	重量法,滴定法
氮杂环	形成苦味酸,苦酮酸,铂氯酸,高氯酸等盐沉淀	重量法
	形成硅钨酸盐沉淀	直接滴定法
	形成四苯硼化盐沉淀	重量法及滴定法
巯基	与 $AgNO_3$ 或 $HgCl_2$ 反应形成银盐或汞盐沉淀	直接滴定或回滴
二硫醚基	$RSSR+HgCl_2+Hg \longrightarrow 2RSHgCl\downarrow$	滴定法
磺酸基	形成重金属盐(Ba^{++},Ag^{+},Hg^{+})或联苯铵盐沉淀	重量法
磺酰胺基	与 $AgNO_3$ 反应形成银盐沉淀	滴定法
硫脲	与 $AgNO_3$ 反应形成硫化银沉淀	回滴法
黄原酸盐	与 $AgNO_3$ 反应形成银盐沉淀	滴定法

① 为了克服沉淀有部分溶解导致的偏低误差,可以严格控制反应条件,用标准样品求出系统偏低校正值。

5. 气体测量法

测量官能团在化学反应中产生或消耗的气体来定量的方法。所释放的气体常为 H_2,CH_4,N_2,CO_2,CO,O_2,NO 等,测量所释放气体多采用恒压力下测体积的方法,也有用恒体积下测压力的方法。见表 15-30。

表 15-30 气量法测定的官能团[1]

测定的官能团	产生或吸收气体的反应
烯键	催化加氢,测量吸收的氢气
炔键	催化加氢,测量吸收的氢气
羟基	与 $LiAlH_4$ 反应→H_2;与 CH_3MgI 反应→CH_4
烷氧基	与HI反应生成RI→碘酸,再与 NH_2NH_2 反应→N_2
羰基	与 $LiAlH_4$ 或 $NaBH_4$ 反应,测量过剩试剂→H_2 与 CH_3MgI 反应,测量过剩试剂→CH_4 与 $C_6H_5NHNH_2$ 反应→N_2
醌基	与 $C_6H_5NHNH_2$ 反应→N_2
羧基	与 $LiAlH_4$ 反应→H_2 与 CH_3MgI 反应→CH_4 脱羧反应→CO_2
酯基	与 $LiAlH_4$ 反应,测量过剩试剂→H_2 与 CH_3MgI 反应,测量过剩试剂→CH_4
酸酐基	与草酸反应→$CO+CO_2$

续表

测定的官能团	产生或吸收气体的反应
酰氨基及亚酰氨基(含 NH)	与 $LiAlH_4$ 反应→H_2　伯酰胺 $RCONH_2$→H_2 与 CH_2MgI 反应→CH_4
硝　基	与 $LiAlH_4$ 反应→H_2；催化加氢，测量吸收的氢
N-硝基	与 H_2SO_4+Hg 反应→NO；催化加氢
N-亚硝基	与 H_2SO_4+Hg 反应→NO；还原→N_2
伯及仲氨基	与 $LiAlH_4$ 反应→H_2 与 CH_3MgI 反应→CH_4
脂肪伯氨基	与 HNO_2 反应→N_2
偶氮基	与 $C_6H_5NHNH_2$ 共热→N_2
重氮基	与酸或催化剂共热→N_2
叠氮基	与浓硫酸反应→N_2
肼基及酰肼基	氧化→N_2
缩氨脲基	氧化→N_2
亚磺酸	氧化(IO_3^- 氧化后 H_2O_2 处理)→O_2
磺酰氨基	氧化(HNO_2)→N_2O
巯　基	与 $LiAlH_4$ 反应→H_2，与 CH_3MgI 反应→CH_4

6. 分光光度法

分光光度法测定官能团的灵敏度高(可作痕量分析)、专属性强(可于混合物中选择性测定)，但需事先选定最佳条件和工作曲线，不适合测定全新化合物中官能团个数。

分光光度法所采用的显色反应主要有三类：

① 形成含发色基团产物的缩合反应，如引入偶氮基、亚硝基、醌式结构、多元共扼体系；

② 形成有色产物的氧化还原反应；

③ 与金属离子形成有色络合物式螯合物。

也有产生不明结构产物的反应，如 1,8-二羟基-3,8-二磺酸-(变色酸)与甲醛的显色反应。

表 15-31　分光光度法测定的官能团

官能团	形成有色物的反应
醇羟基	与醋酐反应→乙酸酯→羟肟酸铁
甲羟基	HIO_4 氧化→甲醛，变色酸显色
酚　基	与重氮盐，磷钼酸或黄料母醇等试剂反应显色
缩甲醛基	水解→甲醛，变色酸显色
过氧化物	与过钛酸或白亚甲基蓝反应显色
羰　基	与(a) 2,4-二硝基苯肼；(b) 胺→希夫碱；(c) 间苯三酚等试剂反应显色
醛　基	(a) 与希夫碱试剂反应；(b) 与变色酸反应测甲醛
醌　基	与苯胺等试剂反应显色
α-羟基羰基和糖类	(a) 与铜离子和磷钨酸或磷钼酸反应形成有色络合物；(b) 与四唑盐形成有色甲臜
羧　基	$SOCl_2$→酰氯→酯→羟肟酸铁
酸酐基	(a) →羟肟酸铁；(b) 与重氮化胺反应形成羟肟酸铁
α-氨基酸酯基	与茚三酮反应
伯及仲氨基	(a) 与重氮盐偶联；(b) 与羰基反应形成希夫碱
氮杂环	与各种显色剂反应
亚硝酸酯基	与酚类反应→亚硝基酚
异氰酸酯基	与羟胺反应→羟肟酸铁
重氮盐	与芳胺或酚类偶联
巯　基	与磷钨酸或 HNO_2 或亚硝酰铁氰化物或芳香偶氮汞化合物反应
硫氰酸酯基	水解→氰离子，苦味酸处理显色
硫　脲	与亚硝酰铁氰化钠或奈斯勒试剂反应

7. 专属反应

当待测官能团的测量反应有专属反应时应尽量选用。部分专属反应见表 15-32。

表 15-32 某些官能团分析的专属方法[1]

官能团	专属方法	备注
负性取代烯 $\rangle C{=}C{-}Y$ (Y=CN ,COOR,COOH)	与仲胺或 $NaHSO_3$ 加成后滴定	一般烯炔无干扰
炔氢	与 $AgNO_3$,Cu_2Cl_2 或 K_2HgI_4 生成金属炔化物,容量法或重量法测定	一般烯二取代炔无干扰
炔键	用 $HgSO_4$ 催化与水加成生成酮测定	烯无干扰
共轭双烯	与顺丁烯二酸酐加成后重量法或容量法测定	一般烯、炔无干扰
伯及仲醇羟基	均苯四酸二酐酯化后滴定	羧酸、醛、酮、酚无干扰
邻二醇基	高碘酸氧化后碘量法测定	一元醇、酮无干扰
甲基酮基	与次碘酸钠反应生成碘仿,碘量法测定	常见其他酮无干扰
醛基	被 Ag_2O 或 K_2HgI_4 氧化后容量法测定或用席夫试剂比色,或用 Dimidone 沉淀重量法测定	酮无干扰
甲醛	变色酸比色	其他醛无干扰
脂肪伯胺基	HONO 反应生成 N_2 气量法测定,与水杨醛反应生成希夫碱在 410nm 比色	仲、叔胺无干扰
脂肪仲、伯胺	与 CS_2 反应生成荒氨酸,碱滴定	叔胺无干扰
羧基	催化脱羧,气量法测定	无机酸、磺酸无干扰
α-氨基酸	三酮氢茚比色	羧酸、胺无干扰
肼	Cu^{2+} 氧化生成 N_2,气量法测定	胺、酸、碱无干扰
巯基	与 $CH_2{=}CHCN$ 加成后加入亚硫酸钠,析出的碱用 HCl 滴定	炔氢、硫醚、二硫醚无干扰
酚羟基	4-氨基安替比林比色	芳胺、醇、羧酸无干扰

8. 原子吸收分光光度法

常用方法是将待测有机物与金属离子形成络合物后,用有机溶剂萃取,再用原子吸收分光光度法测定,见表 15-33。其灵敏度高。

表 15-33 原子吸收分光光度法测定的官能团[2]

官能团	主要试剂	测定范围 ρ/mg·mL^{-1}	回收率 w/%	主要操作步骤	备注
醇羟基	CrI_3	0.002~2.0	95~102	样品的苯溶液与 Cr^{3+} 生成络合物,加氨水分离后取有机相测定	
邻醇羟基	HIO_4-$AgNO_3$ HIO_4-$Pb(NO_3)_2$	≈0.3	95~104	HIO_4 氧化样品后生成的 HIO_3 与 $AgNO_3$ 生成沉淀,分离后测定用 $Pb(NO_3)_2$ 与剩余 HIO_4 反应生成沉淀,分离后测定	2 个相邻羟基生成 1 个 HIO_3 3 个相邻羟基生成 2 个 HIO_3
酚	$Na_3Co(NO_2)_6$	0.05~25	94.5~104.5	试剂将样品亚硝化后生成络合物,甲基异丁酮萃取测定	
羰基	硫代氨基脲+$Cu(Ac)_2$	0.01~2.0	96~102	70℃时与试剂反应后用苯萃取,测定	适用于小分子羰基化合物 C_5 以上化合物定量不准
醛	银氨络合物	0.005~15	95~103	试样与试剂混合后避光振荡(30~135)min,抽滤后测定	可测滤液中或沉淀中的 Ag 同时需测空向值
酸	过渡金属酸			生成络合物后用有机溶剂萃取,测定	二元酸可形成沉淀后测定

续表

官能团	主要试剂	测定范围 ρ/mg·mL^{-1}	回收率 w/%	主要操作步骤	备 注
酸酐	羟胺+$FeCl_3$	0.1～4.0	97.5～102.5	样品与试剂在酸性介质中生成异羟肟酸铁，除去产物后测定剩余Fe^{3+}	也可用此法测低浓度酯
酯	同"酸酐"	0.05～3.5	93.7～105.3	方法同测定酸酐，但所需羟胺量较少	
胺	KSCN+$Co(NO_3)_2$		96～104	胺与$Co(SCN)_4^{2-}$生成离子缔合物	
伯胺	5-硝基水杨酸+$CuSO_4$	检测下限为0.03～4		试剂与5-硝基水杨酸生成亚胺，再与Cu^{2+}生成络合物，沉淀用HNO_3溶解后测定	
仲胺	CS_2+$NiCl_2$	0.001～0.01	93～103	样品与试剂生成二硫代氨基甲酸镍，用苯-丙酮液溶解后测定	也可用Cu^{2+}替代Ni^{2+}
硝基、亚硝基	(1) 金属锌+银氨络合物 (2) 金属镉	0.05～1.5	97～103 96.5～103.5	样品被金属锌还原为羟胺，羟胺与银氨络合物反应放出金属银，分离后用HNO_3溶解，测定试剂与样品生成胺，测溶液中Cd^{2+}量	二硝基化合物还原可够完全
—SH	$AgNO_3$		96～103	试剂与样品生成巯基银↓，洗净后溶解、测定	
硫醚	HIO_4+$AgNO_3$	0.002～0.1	96～103	HIO_4与样品作用后生成氧硫基与碘酸，碘酸再反应生成$AgIO_3$↓过滤后测定	
磺酰胺	$AgNO_3$ 或 $Cu(NO_3)_2$		平均回收率99.4	样品的钠盐与试剂生成沉淀后测溶液中Ag^+或Cu^{2+}	

参 考 文 献

1 陈耀祖. 有机分析. 北京：高等教育出版社，1981年
2 张志贤，张瑞镐. 有机官能团定量分析. 北京：化学工业出版社，1990年

第十六章 气体分析

气体分析在工业部门的生产过程中有着广泛的应用。在环境保护方面，大气中有害物质的监测分析也日益受到重视。气体成分的分析有着多种可供选择的方法。气体的常量分析仍以化学分析法为主，微量无机成分测定最常用的方法是结合化学反应预处理的分光光度法，微量有机成分的测定，最常用的方法是气相色谱法。在工业生产的工艺流程中，各种类型的气体成分分析器已获得普遍应用，它们具有实时检测功能，有助于检测分析，数据记录和工艺流程的调控相结合，有利于对生产过程进行管理。为了能够在野外和现场快速检测那些有毒、易燃、易爆的气体成分，各种检测试纸和气体检测管，以及便携式气体成分分析器仍是重要检测手段。在气体分析中，最终的检测方法是重要的，但是，对于气体样品的采集，干扰成分的除去，被测组分的富集浓缩等诸多环节以及对环境温度和压力参数的测定都应严格要求，以保证取得准确可靠的结果。

本章编集有关气体分析中常用的物理化学常数，气体分析中的基本计算，气体的纯化处理以及某些气体和蒸气的检测与分析方法。

第一节 气体和蒸气的物理化学常数

本节列举某些气体和蒸气的密度，熔点和沸点（表 16-1），气体的蒸气压（表 16-2～表 16-5），气体的临界常数（表 16-6～表 16-7），及气体的膨胀系数（表 16-8～表 16-9）。

一、某些气体和蒸气的密度、熔点和沸点

表 16-1 某些气体和溶剂的密度、熔点和沸点

序号	名称	化学式	摩尔质量	密度① ρ/g.L^{-1}(ρ/g.cm^{-3})	熔点 θ/℃	沸点 θ/℃
1	氩	Ar	39.948	1.7834	−189.38	−185.87
2	砷化氢	AsH_3	77.95	2.695	−114	−55
3	溴	Br_2	159.81	(3.119)	−7.08	58.76
4	一氧化碳	CO	28.01	1.250	−205.0	−191.45
5	二氧化碳	CO_2	44.01	1.977	−56.57	−78.47
6	二硫化碳	CS_2	76.14	(1.261^{22})	−111.6	46.3
7	氯	Cl_2	70.90	2.98^{20}	−101.0	−34.05
8	氘	D_2	4.032	2	−252.89	−248.24
9	氟	F_2	38.00	1.580	−216.62	−188.14
10	氢	H_2	2.016	0.0899	−259.20	−252.77
11	氦	He	4.003	0.17847	−272.2	−268.935
12	溴化氢	HBr	80.92	3.388^{20}	−86.86	−66.72
13	氰化氢	HCN	27.03	0.901	−14	26
14	氯化氢	HCl	36.46	1.526^{20}	−114.19	−85.03
15	氟化氢	HF	20.01	0.922^{0}	−83.37	19.52
16	碘化氢	HI	127.91	5.37^{20}	−50.80	−35.62
17	水蒸汽	H_2O	18.02	1.000^{4}	0.000	100.000
18	硫化氢	H_2S	34.08	1.1906	−85.06	−60.75

续表

序号	名　称	化 学 式	摩尔质量	密度① ρ/g. L^{-1}(ρ/g. cm^{-3})	溶点 θ/℃	沸点 θ/℃
19	氪	Kr	83.80	3.736	−157.2	−153.4
20	氮	N_2	28.01	1.251	−209.97	−195.798
21	氨	NH_3	17.03	0.7188^{20}	−77.74	−33.43
22	一氧化氮	NO	30.01	1.2488^{20}	−163.64	−151.77
23	四氧化二氮	N_2O_4	92.01	1.447^{20}	−11.20	21.15d
24	氧化二氮	N_2O	44.01	1.8433	−90.82	−88.48
25	氖	Ne	20.18	0.8890^{0}	−248.6	−246.1
26	氧	O_2	32.00	1.429	−218.787	−182.98
27	三氯化磷	PCl_3	137.33	(1.575^{20})	−92	76.1
28	磷化氢	PH_3	34.00	1.529	−133.81	−87.78
29	二氧化硫	SO_2	64.06	2.716^{20}	−72.7	−10.02
30	三氧化硫	SO_3	80.06	(1.9225^{20})	16.86	44.75
31	氙	Xe	131.30	5.8971^{0}	−111.8	−108.1
32	四氯化碳	CCl_4	153.82	(1.5867)	−22.9	76.7
33	一氟三氯甲烷	$CFCl_3$	137.37	(1.49417^{20})		24.9
34	二氟二氯甲烷	CF_2Cl_2	120.9	(1.486^{-30})	−155	−29.2
35	氯仿	$CHCl_3$	119.38	(1.489^{20})	−63.5	61.2
36	一氟二氯甲烷	$CHFCl_2$	102.92	(1.4260^{0})	−135	8.9
37	二氟一氯甲烷	CHF_2Cl	86.45			−40.8
38	二氯甲烷	CH_2Cl_2	84.93	(1.336^{20})	−96.7	40.2
39	溴甲烷	CH_3Br	94.94	(1.732_{0}^{0})	−93.7	3.5
40	氯甲烷	CH_3Cl	50.49	1.785	−97.7	−24
41	氟甲烷	CH_3F	34.03			−78.4
42	碘甲烷	CH_3I	141.94	(2.279^{20})	−66.5	42.4
43	甲　胺	CH_3NH_2	31.06	(0.699^{-11})	−92.5	−6.7
44	甲　醇	CH_3OH	32.04	(0.792^{20})	−97.8	64.7
45	甲　烷	CH_4	16.04	0.554	−182.5	−161.5
46	乙　炔	C_2H_2	26.04	0.906	-81.5^{891}	−84
47	乙　烯	C_2H_4	28.05	0.975	−169.2	−103.7
48	溴乙烷	C_2H_5Br	108.97	(1.460^{20})	−118.9	38.4
49	氯乙烷	C_2H_5Cl	64.52	(0.903^{10})	−138	12.3
50	碘乙烷	C_2H_5I	155.97	$(1,933^{20})$	−110.9	72.4
51	乙　胺	$C_2H_5NH_2$	45.08	(0.689_{15}^{15})	−80.6	16.6
52	乙　醇	C_2H_5OH	46.07	(0.789^{20})	−114.5	78.4
53	二甲醚	$(CH_3)_2O$	46.07	1.617	−138.5	−23.7
54	乙　烷	C_2H_6	30.07	1.049	−183.2	−88.6
55	二甲胺	$(CH_3)_2NH$	45.08	0.680^{20}	−92.2	6.9
56	环丙烷	C_3H_6	42.08	(0.720^{-79})	−127.4	−32.9
57	丙　烯	C_3H_6	42.08	1.498	−185.3	−47.7
58	正丙胺	$C_3H_7NH_2$	59.11	(0.718^{20})	−83	49～50
59	丙　烷	C_3H_8	44.10	1.562	−187.7	−42.1
60	丙　酮	$(CH_3)_2CO$	53.08	(0.791^{20})	−94.8	56.2
61	三甲胺	$(CH_3)_3N$	59.11	(0.662^{-5})	−117.2	2.9
62	乙酸甲酯	CH_3COOCH_3	74.08	(0.933^{20})	−98.2	57.3
63	1-丁烯	C_4H_8	56.11	0.60^{20}	−185.4	−6.3
64	顺-2-丁烯	C_4H_8	56.11	0.60^{20}	−138.9	3.7
65	反-2-丁烯	C_4H_8	56.11	0.60^{20}	−105.6	0.88

续表

序号	名　称	化 学 式	摩尔质量	密度[①] ρ/g·L^{-1}(ρ/g·cm^{-3})	溶点 θ/℃	沸点 θ/℃
66	正丁烷	C_4H_{10}	58.12	0.579	−138.3	−0.50
67	乙　醚	$(C_2H_5)_2O$	74.12	(0.708)	−116.3	34.6
68	二乙胺	$(C_2H_5)_2NH$	73.14	(0.709^{15})	−50	55.5
69	正戊烷	C_5H_{12}	72.15	(0.626^{20})	−129.7	36.1
70	苯	C_6H_6	78.11	(0.879^{20})	5.5	80.1
71	甲　苯	$C_6H_5CH_3$	92.14	(0.866^{20})	−95	110.6
72	环己烷	C_6H_{12}	84.16	(0.779^{20})	6.5	80.7
73	正己烷	C_6H_{14}	86.18	(0.659^{20})	−95.3	68.7
74	三乙胺	$(C_2H_5)_3N$	101.19	(0.729^{20})	−114.7	89.4
75	二丙胺	$(C_3H_7)_2NH$	101.19	(0.739^{20})	−39.6	110
76	正庚烷	C_7H_{16}	100.21	(0.684^{20})	−90.6	98.4
77	正辛烷	C_8H_{18}	114.23	(0.703^{20})	−56.8	125.7
78	正壬烷	C_9H_{20}	128.26	(0.718^{20})	−53.6	150.8
79	正癸烷	$C_{10}H_{22}$	142.29	(0.730^{20})	−29.7	174.1

① 表中"密度"栏加括号的数据是该物质液态时的密度，单位为 g·cm^{-3}。

二、气体的蒸气压

表 16-2　无机化合物蒸气压(101.32kPa 以下)

蒸气压 p/kPa / θ/℃ / 化学式	1.3332	2.6664	7.9992	13.332	26.664	101.32
Ar	−211.29$_s$[①]	−208.31$_s$	−203.953$_s$	−200.146$_s$	−195.953$_s$	
						−185.869
BCl_3	−66.9	−57.9	−41.2	−32.4	−18.9	12.7
BF_3	−141.3$_s$	−136.4$_s$	−127.6$_s$	−123.0	−115.9	−110.7
Br_2	−25.8$_s$	−17.5$_s$				
CCl_4	−19.6	−8.2	12.3	—	38.3	76.7
$CClF_3$	−134.1	−128.5	−117.3	—	−102.5	−81.2
CCl_2F_2	−97.8	−90.1	−76.1	—	−57.0	−29.8
CCl_3F	−59.0	−49.7	−32.3	—	−9.1	23.7
CCl_2O	−69.3	−60.3	−44.0	—	−7.6	8.3
CO	−215.0$_s$	−212.8$_s$	−208.1$_s$	—	−201.3	−191.3
CO_2	−119.5$_s$	−114.4$_s$	−104.8$_s$	—	−93.0$_s$	−78.2$_s$
CS_2	−44.7	−34.3	−15.3	—	10.4	46.5
Cl_2	−101.2$_s$					
		−93.55	−79.43	−71.93	−60.60	−34.05
HBr	−121.4$_s$	−115.2$_s$	−104.0$_s$	−98.2$_s$	−89.5$_s$	
						−66.72
HCl	−136.08$_s$	−130.27$_s$	−119.94$_s$	−114.59$_s$		
					−105.724	−85.034
HCN	−56.8	−46.9	−29.2	−19.9	−6.1	25.6
H_2	−261.3$_s$	−260.4$_s$	−258.9	−257.9	−256.3	−252.5
H_2O_2	50.1	62.4	84.2	95.5	112.3	150.2
H_2S	−116.40$_s$	−110.02$_s$	−98.55$_s$	−92.56$_s$	−83.62$_s$	

续表

蒸气压 p/kPa θ/℃ 化学式	1.3332	2.6664	7.9992	13.332	26.664	101.32
				−93.28	−83.41	−60.341
H_2Se_2	-100_s	-94_s	-82_s	-74.4_s	-66.1_s	
						−42
He	−271.418	−271.207	−270.777	−270.523	−270.098	
					−270.098	−268.945
Kr	-187.3_s	-183.3_s	-176.1_s	-172.4_s	-166.8_s	
						−153.41
NH_3	-92.06_s	-85.78_s	-74.90_s	-69.39_s		
			−74.27	−67.40	−57.12	−33.43
NO	-178.07_s	-174.86_s	-169.29_s	-166.48_s		
					−162.23	−151.74
N_2	-219.16_s	-216.63_s	-212.06_s			
				−209.66	−205.58	−195.80
N_2O	-219.07_s	-123.92_s	-114.93_s	-110.36_s	-103.70_s	
						−88.48
N_2O_4	-38.30_s	-32.27_s	-19.18_s	−13.12		
				−13.99	−0.95	29.07
Ne	-254.78_s	-253.79_s	-252.00_s	-251.07_s	-249.68_s	
						-246.08_s
O_2	−210.65	−207.52	−201.77	−198.70	−194.04	−182.98
SO_2	−77.5	−70.02	−55.53	−47.90	−36.46	−10.016
$SO_3(\alpha)$	6_s	12_s	22.9_s	28.3_s	35.8_s	51.6_s
$SO_3(\beta)$	-12.3_s	-4.9_s	7.7_s	14.0_s	23.0_s	
$SO_3(\gamma)$	-17.3_s	-9.6_s	3.8_s	10.5_s		
$SiClF_3$	−127.0	−120.5	−108.2	−101.2	−91.7	−70.0
$SiCl_2F_2$	−102.9	−94.0	−78.6	−70.3	−58.0	−31.8
$SiCl_3F$	−68.3	−59.0	−42.2	−33.2	−19.3	12.2
SiF_4	-130.4_s	-125.9_s	-117.5_s	-113.3_s	-107.2_s	-94.8_s
$SnCl_4$	10.0	22.0	43.5	54.7	72.0	113.0

① s 表示固态。

表 16-3 无机化合物蒸气压(101.32kPa 以上)

蒸气压 p/kPa θ/℃ 化学式	101.32	202.64	506.60	1013.2	2026.4	3039.6	4052.8	5066.0	6079.2
Ar	−185.9	−179.0	−166.7	−154.9	−141.3	−132.0	−124.9	—	—
BCl_3	12.7	33.2	66.0	96.7	135.4	161.5	—	—	—
BF_3	−110.7	−89.4	−72.6	−57.7	−40.0	−28.4	−19.0	—	—
Br_2	58.56	78.8	110.3	139.8	174.0	197.0	216.0	230.0	243.5
CCl_4	76.7	102.0	141.7	178.0	222.0	251.0	276.0	—	—
$CClF_3$	−81.2	−66.7	−42.7	−18.5	12.0	34.8	52.8	—	—
CCl_2F_2	−29.6	−12.2	16.1	42.4	74.0	95.6	—	—	—
CCl_3F	23.7	44.1	77.3	108.2	146.7	172.0	194.0	—	—
C_2ClF_3	−27.9	−11.1	15.5	40.0	71.1	91.9	—	—	—

续表

化学式 \ 蒸气压 p/kPa, θ/℃	101.32	202.64	506.60	1013.2	2026.4	3039.6	4052.8	5066.0	6079.2
$C_2Cl_2F_4$	3.5	22.8	54.0	82.3	117.5	140.9	—	—	—
$C_2Cl_3F_3$	47.6	70.0	105.0	138.0	177.7	205.0	—	—	—
CCl_2O	8.3	27.2	57.2	85.0	119.0	141.8	159.8	174.0	—
CO	−191.3	−183.5	−170.7	−161.0	−149.7	−141.9	—	—	—
CO_2	−78.2	−69.1	−56.7	−39.5	−18.9	−5.3	5.9	14.9	—
CS_2	46.5	69.1	104.8	136.3	175.5	201.5	222.8	240.0	—
Cl_2	−34.05	−16.9	10.3	35.6	65.0	84.8	101.6	115.2	127.1
HBr	−66.72	−51.9	−29.1	−8.4	16.8	33.9	48.1	60.0	70.6
HCl	−80.034	−71.4	−50.4	−31.7	−8.8	5.9	17.8	27.9	36.2
HCN	25.6	45.5	75.5	103.5	134.2	154.0	170.2	183.5	—
HI	−35.1	−18.9	7.3	32.0	62.0	83.2	100.7	116.2	127.5
H_2	−252.5	−250.2	−246.0	−241.8	—	—	—	—	—
H_2O	100.0	120.1	152.4	180.0	213.1	234.6	251.1	264.7	276.5
H_2S	−60.341	−45.9	−22.3	−0.4	25.5	41.9	55.8	66.7	76.3
H_2Se	−41.1	−25.2	0.0	23.4	50.8	69.7	84.6	97.2	108.7
He	−268.945	−268.10	—	—	—	—	—	—	—
Kr	−153.41	−143.5	−130.0	−118.0	−101.7	−88.8	−78.4	−66.5	—
NH_3	−33.43	−18.7	4.7	25.7	50.1	66.1	78.9	89.3	98.3
NO	−151.7	−145.1	−135.7	−127.3	−116.8	−109.0	−103.2	−99.0	−94.8
N_2	−195.8	−189.2	−179.1	−169.8	−157.6	−148.3	—	—	—
N_2O	−88.5	−76.8	−58.0	−40.7	−18.8	−4.3	8.0	18.0	27.4
N_2O_4	29.07	37.3	59.8	79.4	100.3	112.3	121.4	127.0	132.2
Ne	−246.0	−243.8	−239.9	−236.0	−230.8	—	—	—	—
O_2	−182.98	−176.0	−164.5	−153.2	−140.0	−130.7	−124.1	—	—
SO_2	−10.0	6.3	32.1	55.5	83.8	102.6	118.0	130.2	141.7
SO_3	44.8	60.0	82.5	104.0	138.0	157.8	175.0	187.8	198.0
$SiClF_3$	−70.0	−57.3	−37.2	−18.6	4.1	19.4	—	—	—
$SiCl_2F_2$	−31.8	−15.1	11.6	36.6	66.2	86.0	—	—	—
$SiCl_3F$	12.2	32.4	64.6	94.2	131.8	156.0	—	—	—
SiF_4	−94.8	−84.4	−67.9	−52.6	−33.4	−21.2	—	—	—
$SnCl_4$	113.0	141.3	184.3	223.0	270.0	299.8	—	—	—

表 16-4 有机化合物蒸气压(101.32kPa 以下)

名称	化学式	蒸气压 p/kPa									
		0.13332	0.6666	1.3332	2.6664	5.3328	7.9992	13.332	26.664	53.328	101.32
		温度 θ/℃									
三氯一氟甲烷	CCl_3F	−84.3	−67.6	−59.0	−49.7	−39.0	−32.3	−23.0	−9.1	+6.8	23.7
四氯化碳	CCl_4	−50	−30.0	−19.6	−8.2	+4.3	12.3	23.0	38.3	57.8	76.7
二硫化碳	CS_2	−73.8	−54.3	−44.7	−34.3	−22.5	−15.3	−5.1	+10.4	28.0	46.5
氯仿	$CHCl_3$	−58.0	−39.1	−29.7	−19.0	−7.1	+0.5	10.4	25.9	42.7	61.3
二溴甲烷	CH_2Br_2	−35.1	−13.2	−2.4	+9.7	23.3	31.6	42.3	58.5	79.0	98.6
二氯甲烷	CH_2Cl_2	−70.0	−52.1	−43.3	−33.4	−22.3	−15.7	−6.3	+8.0	24.1	40.7
甲酸	CH_2O_2	−20.0	−5.0	+2.1	10.3	24.0	32.4	43.8	61.4	80.3	100.6
甲酰胺	CH_3NO	70.5	96.3	109.5	122.5	137.5	147.0	157.5	175.5	193.5	210.5
硝基甲烷	CH_3NO_2	−29.0	−7.9	+2.8	14.1	27.5	35.5	46.6	63.5	82.0	101.2
甲醇	CH_4O	−44.0	−25.3	−16.2	−6.0	+5.0	12.1	21.2	34.8	49.9	64.7

续表

名　称	化学式	蒸气压 p/kPa									
		0.13332	0.6666	1.3332	2.6664	5.3328	7.9992	13.332	26.664	53.328	101.32
		温　度 θ/℃									
1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷	$C_2Cl_3F_3$	−68.0	−49.4	−40.3	−30.0	−18.5	−11.2	−1.7	+13.5	30.2	47.6
四氯乙烯	C_2Cl_4	−20.6	+2.4	13.8	26.3	40.1	49.2	61.3	79.8	100.0	120.8
三氯乙烯	C_2HCl_3	−43.8	−22.8	−12.4	−1.0	+11.9	20.0	31.4	48.0	67.0	86.7
五氯乙烷	C_2HCl_5	1.0	27.2	39.8	53.9	69.9	80.0	93.5	114.0	137.2	160.5
顺 1,2-二氯乙烯	$C_2H_2Cl_2$	−58.4	−39.2	−29.9	−19.4	−7.9	−0.5	+9.5	24.6	41.0	59.0
反 1,2-二氯乙烯	$C_2H_2Cl_2$	−65.4	−47.2	−38.0	−28.0	−17.0	−10.0	−0.2	+14.3	30.8	47.8
1,1,2,2-四氯乙烷	$C_2H_2Cl_4$	−3.8	+20.7	33.0	46.2	60.8	70.0	83.2	102.2	124.0	145.9
1,1,1-三氯乙烷	$C_2H_3Cl_3$	−52.0	−32.0	−21.9	−10.8	+1.6	9.5	20.0	36.2	54.6	74.1
1,1,2-三氯乙烷	$C_2H_3Cl_3$	−24.0	−2.0	+8.3	21.6	35.2	44.0	55.7	73.3	93.0	113.9
1,2-二溴乙烷	$C_2H_4Br_2$	−27.0	+4.7	18.6	32.7	48.0	57.9	70.4	89.8	110.1	131.5
1,1-二氯乙烷	$C_2H_4Cl_2$	−60.7	−41.9	−32.3	−21.9	−10.2	−2.9	+7.2	22.4	39.8	57.4
1,2-二氯乙烷	$C_2H_4Cl_2$	−44.5	−24.0	−13.6	−2.4	+10.0	18.1	29.4	45.7	64.0	82.4
乙酸	$C_2H_4O_2$	−17.2	+6.3	17.5	29.9	43.0	51.7	63.0	80.0	99.0	118.1
甲酸甲酯	$C_2H_4O_2$	−74.2	−57.0	−48.6	−39.2	−28.7	−21.9	−12.9	+0.8	16.0	32.0
溴乙烷	C_2H_5Br	−74.3	−56.4	−47.5	−37.8	−26.7	−19.5	−10.0	+4.5	21.0	38.4
2-氯乙醇	C_2H_5ClO	−4.0	+19.0	30.3	42	56.0	64.1	75.0	91.8	110.0	128.8
硝基乙烷	$C_2H_5NO_2$	−21.0	+1.5	12.5	24.8	38.0	46.5	57.8	74.8	94.0	114.0
乙醇	C_2H_6O	−31.3	−12.0	−2.3	+8.0	19.0	26.0	34.9	48.4	63.5	78.4
乙二醇	$C_2H_6O_2$	53.0	79.7	92.1	105.8	120.0	129.5	141.8	158.5	178.5	197.3
乙醇胺	C_2H_7NO	32.5	56.5	68.0	81.0	95.0	103.5	115.0	132.5	152.0	171.1
3-氯-1,2-环氧丙烷	C_3H_5ClO		5.0	15.8	27.7	41.0	49.2	60.5	77.5	96.5	116.1
1,2,3-三氯丙烷	$C_3H_5Cl_3$	1.2	26.5	39.0	52.5	68.0	77.5	90.5	110.0	132.5	156.0
1,2-二溴丙烷	$C_3H_6Br_2$	−7.2	+17.3	29.4	42.3	57.2	66.4	78.7	97.8	118.5	141.6
1,2-二氯丙烷	$C_3H_6Cl_2$	−38.5	−17.0	−6.1	+6.0	19.4	28.0	39.4	57.0	76.0	96.8
1,3-二氯-2-丙醇	$C_3H_6Cl_2O$	28.0	52.2	64.7	78.0	93.0	102.0	114.8	133.3	153.5	174.3
2,3-二氯-1-丙醇	$C_3H_6Cl_2O$	36.0	61.0	73.5	86.8	101.5	110.0	123.0	141.0	161.5	182.0
丙酮	C_3H_6O	−59.4	−40.5	−13.1	−20.8	−9.4	−2.0	+7.7	22.7	39.5	56.5
烯丙醇	C_3H_6O	−20.0	+0.2	10.5	21.7	33.4	40.3	50.0	64.5	80.2	96.6
1,2-环氧丙烷	C_3H_6O	−75.0	−57.8	−49.0	−39.3	−28.4	−21.3	−12.0	+2.1	17.8	34.5
甲酸乙酯	$C_3H_6O_2$	−60.5	−42.2	−33.0	−22.7	−11.5	−4.3	+5.4	20.0	37.1	54.3
乙酸甲酯	$C_3H_6O_2$	−57.2	−38.6	−29.3	−19.1	−7.9	−0.5	+9.4	24.0	40.0	57.8
丙酸	$C_3H_6O_2$	4.6	28.0	39.7	52.0	65.8	74.1	85.8	102.5	122.0	141.1
1-溴丙烷	C_3H_7Br	−53.0	−33.4	−23.3	−12.4	−0.3	+7.5	18.0	34.0	52.0	71.0
2-溴丙烷	C_3H_7Br	−61.8	−42.5	−32.8	−22.0	−10.1	−2.5	+8.0	23.8	41.5	60.0
1-氯丙烷	C_3H_7Cl	−68.3	−50.0	−41.0	−31.0	−19.5	−12.1	−2.5	+12.2	29.4	46.4
2-氯丙烷	C_3H_7Cl	−78.8	−61.1	−52.0	−42.0	−31.0	−23.5	−13.7	+1.3	18.1	36.5
1-氯-2-丙醇	C_3H_7ClO	−0.2	+20.5	31.0	43.0	56.0	64.0	75.0	91.0	109.0	127.5
3-氯-1,2-丙二醇	$C_3H_7ClO_2$	72.5	99.0	112.0	126.0	141.0	150.0	163.0	182.0	202.0	213.0
二甲基甲酰胺	C_3H_7NO	5.5	29.7	42.0	55.2	70.0	79.0	91.5	110.0	131.0	153.0
1-硝基丙烷	$C_3H_7NO_2$	−9.6	+13.5	25.3	37.9	51.8	60.5	72.3	90.2	110.6	131.6
2-硝基丙烷	$C_3H_7NO_2$	−18.8	+4.1	15.8	28.2	41.8	50.3	62.0	80.0	99.8	120.3
1-丙醇	C_3H_8O	−15.0	+5.0	14.7	25.3	36.4	43.5	52.8	66.8	82.0	97.8
2-丙醇	C_3H_8O	−26.1	−7.0	+2.4	12.7	23.8	30.5	39.5	53.0	67.8	82.5
2-甲氧基乙醇	$C_3H_8O_2$	−5.0	+17.5	28.0	40.0	53.0	61.0	72.0	88.0	106.0	124.6
二甲氧基甲烷	$C_3H_8O_2$								8.5	25.0	42.3
1,2-丙二醇	$C_3H_8O_2$	45.5	70.8	83.2	96.4	111.2	119.9	132.0	149.7	168.1	188.2

续表

名称	化学式	蒸气压 p/kPa									
		0.13332	0.6666	1.3332	2.6664	5.3328	7.9992	13.332	26.664	53.328	101.32
		温度 θ/℃									
1,3-丙二醇	$C_3H_8O_2$	59.4	87.2	100.6	115.8	131.0	141.1	153.4	172.8	193.8	214.2
甘油	$C_4H_8O_3$	125.5	153.8	167.2	182.2	198.0	208.0	220.1	240.0	263.0	290.0
二(2-氯乙基)醚	$C_4H_8Cl_2O$	23.5	49.3	62.0	76.0	91.5	101.5	114.5	134.0	155.4	178.5
甲乙酮	C_4H_8O	−48.3	−28.0	−17.7	−6.5	+6.0	14.0	25.0	41.6	60.0	79.6
四氢呋喃	C_4H_8O						1.0	12.0	28.2	46.5	66.0
丁酸	$C_4H_8O_2$	25.5	49.8	61.5	74.0	88.0	96.5	108.0	125.5	144.5	163.5
二噁烷	$C_4H_8O_2$	−35.8	−12.8	−1.2	+12.0	25.2	33.8	45.1	62.3	81.8	101.1
乙酸乙酯	$C_4H_8O_2$	−43.4	−23.5	−13.5	−3.0	+9.1	16.6	27.0	42.0	59.3	77.1
甲酸异丙酯	$C_4H_8O_2$	−52.0	−32.7	−22.7	−12.1	−0.2	+7.5	17.8	33.6	50.5	68.3
丙酸甲酯	$C_4H_8O_2$	−42.0	−21.5	−11.8	−1.0	+11.0	18.7	29.0	44.2	61.8	79.8
甲酸丙酯	$C_4H_8O_2$	−43.0	−22.7	−12.6	−1.7	+10.8	18.8	29.5	45.3	62.6	81.3
乳酸甲酯	$C_4H_8O_3$	7.2	30.5	42.0	54.5	68.0	76.5	88.5	105.5	125.0	145.0
1-氯丁烷	C_4H_9Cl	−49.0	−28.9	−18.6	−7.4	+5.0	13.0	24.0	40.0	58.8	77.8
1-丁醇	$C_4H_{10}O$	−1.2	+20.0	30.2	41.5	53.4	60.3	70.1	84.3	100.8	117.5
2-丁醇	$C_4H_{10}O$	−12.2	+7.2	16.9	27.3	38.1	45.2	54.1	67.9	83.9	99.5
乙醚	$C_4H_{10}O$	−74.3	−56.9	−48.1	−38.5	−27.7	−21.8	−11.5	+2.2	17.9	34.6
2-甲基-1-丙醇	$C_4H_{10}O$	−9.0	+11.0	21.7	32.4	44.1	51.7	61.5	75.9	91.4	108.0
2-甲基-2-丙醇	$C_4H_{10}O$	−20.4	−3.0	+5.5	14.3	24.5	31.0	39.8	52.7	68.0	82.9
1,1-二甲氧基乙烷	$C_4H_{10}O_2$						3.5	13.5	28.5	46.0	64.3
1,3-丁二醇	$C_4H_{10}O_2$	60.0	85.5	98.3	112.0	127.0	136.0	148.5	167.5	187.5	207.4
1,4-丁二醇	$C_4H_{10}O_2$	78.8	105.5	118.0	132.5	147.5	157.0	170.0	187.0	209.0	228.0
2,3-丁二醇	$C_4H_{10}O_2$	44.0	68.4	80.3	93.4	107.8	116.3	127.8	145.6	164.0	182.0
1,2-二甲氧基乙烷	$C_4H_{10}O_2$			−14.0	−1.0	+11.5	19.5	30.5	47.5	66.0	85.2
2-乙氧基乙醇	$C_4H_{10}O_2$	2.0	24.5	35.5	47.5	61.0	69.0	80.5	97.5	116.0	135.1
1-甲氧基-2-丙醇	$C_4H_{10}O_2$	−10.0	+13.5	24.5	36.3	49.0	57.0	68.0	84.5	102.0	120.6
二甘醇	$C_4H_{10}O_3$	91.8	120.0	133.8	148.0	164.3	174.0	187.5	207.0	226.5	244.8
糠醛	$C_5H_4O_2$	18.5	42.6	54.8	67.8	82.1	91.5	103.4	121.8	141.8	161.8
吡啶	C_5H_5N	−18.9	+2.5	13.2	24.8	38.0	46.8	57.8	75.0	95.6	115.4
糠醇	$C_5H_6O_2$	31.8	56.0	68.0	81.0	95.7	104.0	115.9	133.1	151.8	170.0
乙酰丙酮	$C_5H_8O_2$	−10.0	+14.5	26.0	39.5	54.0	63.0	75.0	94.0	115.0	137.0
环戊烷	C_5H_{10}	−68.0	−49.6	−40.4	−30.1	−18.6	−11.3	−1.3	+13.8	31.0	49.3
二(2-氯乙氧基)甲烷	$C_5H_{10}Cl_2O_2$	53.0	80.4	94.0	109.5	125.5	135.8	149.6	170.0	192.0	215.0
二乙酮	$C_5H_{10}O$	−12.7	+7.5	17.2	27.9	39.4	46.7	56.2	70.6	86.3	102.7
甲基丙基甲酮	$C_5H_{10}O$	−12.0	+8.0	17.9	28.5	39.8	47.3	56.8	71.0	86.8	103.3
甲酸丁酯	$C_5H_{10}O_2$	−26.4	−4.7	+6.1	18.0	31.6	39.8	51.0	67.9	86.2	106.0
丙酸乙酯	$C_5H_{10}O_2$	−28.0	−7.2	+3.4	14.3	27.2	35.1	45.2	61.7	79.8	99.1
甲酸异丁酯	$C_5H_{10}O_2$	−32.7	−11.4	−0.8	+11.0	24.1	32.4	43.4	60.0	79.0	98.2
乙酸异丙酯	$C_5H_{10}O_2$	−38.3	−17.4	−7.2	+4.2	17.0	25.1	35.7	51.7	69.8	89.0
丁酸甲酯	$C_5H_{10}O_2$	−26.8	−5.5	+5.0	16.7	29.6	37.4	48.0	64.3	83.1	102.3
乙酸丙酯	$C_5H_{10}O_2$	−26.7	+5.4	+5.0	16.0	28.8	37.0	47.8	64.0	82.0	101.8
糠醇	$C_5H_{10}O_2$	36.0	60.0	72.1	85.5	99.5	108.0	120.0	137.5	157.5	177.0
碳酸二乙酯	$C_5H_{10}O_3$	−10.1	+12.3	23.8	36.0	49.5	57.9	69.7	86.5	105.8	125.8
1-甲氧基-2-乙酰氧基乙烷	$C_5H_{10}O_3$	10.5	33.5	45.0	57.0	70.5	78.5	90.0	107.0	125.5	145.1
乳酸乙酯	$C_5H_{10}O_3$	16.0	39.5	51.0	63.8	77.5	86.0	97.5	115.0	134.0	154.0
1-氯戊烷	$C_5H_{11}Cl$			3.0	15.4	28.6	37.2	49.0	67.0	86.5	107.8
戊烷	C_5H_{12}	−76.6	−62.5	−50.1	−40.2	−29.2	−22.2	−12.6	+1.9	18.5	36.1
2-甲基-1-丙醇	$C_5H_{12}O$	7.5	28.5	39.0	50.0	62.5	70.0	80.0	95.0	111.5	128.8

续表

名　称	化 学 式	蒸气压 p/kPa									
		0.13332	0.6666	1.3332	2.6664	5.3328	7.9992	13.332	26.664	53.328	101.32
		温　度 θ/℃									
3-甲基-1-丁醇	$C_5H_{12}O$	9.5	31.0	41.5	53.0	65.5	72.5	83.5	98.0	115.0	132.0
2-甲基-2-丁醇	$C_5H_{12}O$	−12.9	+7.2	17.2	27.9	38.8	46.0	55.3	69.7	85.7	101.7
1-戊醇	$C_5H_{12}O$	13.6	34.7	44.9	55.8	68.0	75.5	85.8	102.0	119.8	137.8
2-戊醇	$C_5H_{12}O$	1.5	22.7	32.2	42.6	54.1	61.5	70.7	85.7	102.3	119.7
3-戊醇	$C_5H_{12}O$	−6.0	+17.0	27.3	38.3	50.5	58.0	68.0	83.2	99.5	116.1
二乙氧基甲烷	$C_5H_{12}O_2$				2.5	15.0	22.5	33.5	49.5	68.0	87.9
1-乙氧基-2-丙醇	$C_5H_{12}O_2$	−6.0	+19.0	30.3	42.8	56.2	64.5	76.3	93.5	112.5	132.2
2-(2-甲氧乙氧基)乙醇	$C_5H_{12}O_3$	43.0	68.8	81.5	95.5	110.5	119.5	133.0	152.0	173.5	194.2
1,2-二氯苯	$C_6H_4Cl_2$	20.0	46.0	59.1	73.4	89.4	99.5	112.9	133.4	155.8	179.0
溴苯	C_6H_5Br	2.9	27.8	40.0	53.8	68.6	78.1	90.8	110.1	132.3	156.2
氯苯	C_6H_5Cl	−13.0	+10.6	22.2	35.3	49.7	58.3	70.7	89.4	110.0	132.2
硝基苯	$C_6H_5NO_2$	44.4	71.6	84.9	99.3	115.4	125.8	139.9	161.2	185.8	210.6
苯	C_6H_6	−36.7	−19.6	−11.5	−2.6	+7.6	15.4	26.1	42.2	60.6	80.1
苯胺	C_6H_7N	34.8	57.9	69.4	82.0	96.7	106.0	119.9	140.1	161.9	184.4
2-甲基吡啶	C_6H_7N	−11.1	+12.6	24.4	37.4	51.2	59.9	71.4	89.0	108.4	128.8
环己酮	$C_6H_{10}O$	1.4	26.4	38.7	52.5	67.8	77.5	90.4	110.3	132.5	155.6
2-甲基-2-戊烯-4-酮	$C_6H_{10}O$		11.8	23.5	36.0	50.0	58.5	70.3	88.5	108.6	129.8
2,5-己二醇	$C_6H_{10}O_2$	36.5	62.5	75.4	89.5	105.5	114.5	128.0	147.5	169.5	191.4
1,2-二乙酰氧基乙烷	$C_6H_{10}O_4$	38.3	64.1	77.1	90.8	106.1	115.8	128.0	147.8	168.3	190.5
环己烷	C_6H_{12}	−45.3	−25.4	−15.9	−5.0	+6.7	14.7	25.5	42.0	60.8	80.7
二(2-氯异戊)醚	$C_6H_{12}Cl_2O$	28.5	55.0	68.0	82.5	98.0	107.5	121.0	142.0	164.0	187.0
环己醇	$C_6H_{12}O$	21.0	44.0	56.0	68.8	83.0	91.8	103.7	121.7	141.4	161.0
甲基丁基甲酮	$C_6H_{12}O$	7.7	28.8	38.8	50.0	62.0	69.8	79.8	94.3	111.0	127.5
甲基异丁基甲酮	$C_6H_{12}O$		1.0	12.0	24.5	37.7	46.0	58.0	75.5	95.0	115.1
乙酸丁酯	$C_6H_{12}O_2$		13.0	24.0	36.5	49.5	58.0	69.5	87.0	105.5	125.6
乙酸仲丁酯	$C_6H_{12}O_2$			9.5	21.5	35.0	43.5	55.0	72.5	92.0	112.2
4-羟基-4-甲基-2-戊酮	$C_6H_{12}O_2$	20.0	45.0	57.5	71.0	85.6	95.0	107.5	126.5	147.5	169.2
丁酸丁酯	$C_6H_{12}O_2$	−18.4	+4.0	15.3	27.8	41.5	50.1	62.0	79.8	180.0	121.0
甲酸异戊酯	$C_6H_{12}O_2$	−17.5	+5.4	27.1	30.0	44.0	53.3	65.4	83.2	102.7	123.3
乙酸异丁酯	$C_6H_{12}O_2$	−21.2	+1.4	12.8	25.5	39.2	48.0	59.7	77.6	97.5	118.0
丙酸丙酯	$C_6H_{12}O_2$	−14.2	+8.0	19.4	31.6	45.0	53.8	62.5	82.7	102.0	122.4
1-乙氧基-2-乙酰氧基乙烷	$C_6H_{12}O_3$	17.5	41.5	53.0	66.0	79.5	88.0	100.0	117.5	137.0	156.4
己烷	C_6H_{14}	−53.9	−34.5	−25.0	−14.1	−2.3	+5.4	15.8	31.6	49.6	68.7
丁基乙基醚	$C_6H_{14}O$		−18.0	−7.0	+5.0	18.5	27.0	37.9	54.2	74.0	92.2
二异丙醚	$C_6H_{14}O$	−57.0	−37.4	−27.4	−16.7	−4.5	+3.4	13.7	30.0	48.2	67.5
二丙醚	$C_6H_{14}O$	−43.3	−22.3	−11.8	0.0	+13.2	21.6	33.0	50.3	69.5	89.5
1-己醇	$C_6H_{14}O$	24.4	47.2	58.2	70.3	83.7	92.0	102.8	119.6	138.0	157.0
1,1-二乙氧基乙烷	$C_6H_{14}O_2$	−23.0	−2.3	+8.0	19.6	31.9	39.8	50.1	66.3	84.0	102.2
1,2-二乙氧基乙烷	$C_6H_{14}O_2$		9.5	20.5	32.7	46.0	54.5	65.5	83.0	101.5	121.1
2-丁氧基乙醇	$C_6H_{14}O_2$	22.5	47.5	60.0	73.5	88.0	98.0	110.0	129.3	150.0	172.0
2-(2-乙氧乙氧基)乙醇	$C_6H_{14}O_3$	45.3	72.0	85.8	100.3	116.7	126.8	140.0	159.0	180.3	201.9
二丙醇	$C_6H_{14}O_3$	73.8	102.1	116.2	131.3	147.4	156.5	169.9	189.9	210.5	231.8
三甘醇	$C_6H_{14}O_4$	119.0	148.0	162.0	177.0	193.0					287.4

续表

名称	化学式	蒸气压 p/kPa									
		0.13332	0.6666	1.3332	2.6664	5.3328	7.9992	13.332	26.664	53.328	101.32
		温度 θ/℃									
苯甲醛	C_7H_6O	26.2	50.1	62.0	75.0	90.1	99.6	112.5	131.7	154.1	179.0
2-氯甲苯	C_7H_7Cl	5.4	30.6	43.2	56.9	72.0	81.8	94.7	115.0	137.1	159.3
4-氯甲苯	C_7H_7Cl	5.5	31.0	43.8	57.8	73.5	83.3	96.6	117.1	139.8	162.3
甲苯	C_7H_8	−26.7	−4.4	+6.4	18.4	31.8	40.3	51.9	69.5	89.5	110.6
苯甲醇	C_7H_8O	58.0	80.8	92.6	105.8	119.8	129.3	141.7	160.0	183.0	204.7
甲基环己烷	C_7H_{14}	−35.9	−14.0	−3.2	+8.7	22.0	30.5	42.1	59.6	79.6	100.9
二丙基甲酮	$C_7H_{14}O$	−5.0	+19.5	31.5	45.0	59.5	68.5	81.0	100.0	121.0	143.7
乙基丁基甲酮	$C_7H_{14}O$	0.0	24.0	36.0	49.5	64.0	73.0	85.5	104.5	125.0	147.4
甲基戊基甲酮	$C_7H_{14}O$	6.5	30.2	42.5	55.5	69.7	78.5	90.5	109.0	129.2	150.4
乙酸戊酯	$C_6H_{14}O$		15.5	28.0	42.0	57.5	67.0	80.5	101.0	124.0	149.2
丙酸丁酯	$C_7H_{14}O_2$	0.0	24.0	36.0	49.0	63.5	72.5	85.0	104.0	124.5	146.8
乙酸异戊酯	$C_7H_{14}O_2$	0.0	23.7	35.2	47.8	62.1	71.0	83.2	101.3	121.5	142.0
丁酸丙酯	$C_7H_{14}O_2$	−1.6	+22.1	34.0	47.0	61.5	70.3	82.6	101.0	121.7	142.7
乳酸丁酯	$C_7H_{14}O_3$	37.0	62.5	75.0	88.8	103.8	112.8	125.8	145.0	165.5	187.0
庚烷	C_7H_{16}	−34.0	−12.7	−2.1	+9.5	22.3	30.6	41.8	58.7	78.0	98.4
1-庚醇	$C_7H_{16}O$	42.4	64.3	74.7	85.8	99.8	108.0	119.5	136.6	155.6	175.8
1-丁氧基-2-丙醇	$C_7H_{16}O_2$	24.5	49.0	61.5	74.5	89.5	98.0	110.0	129.0	149.5	170.2
1-(2-甲氧丙氧基)-2-丙醇	$C_7H_{16}O_3$	35.5	61.0	74.0	88.0	103.5	113.0	126.0	145.5	167.0	189.0
苯乙烯	C_8H_8	−7.0	+18.0	30.8	44.6	59.8	69.5	82.0	101.3	122.5	145.2
苯乙酮	C_8H_8O	37.1	64.0	78.0	92.4	109.4	119.8	133.6	154.2	178.0	202.4
乙苯	C_8H_{10}	−9.8	+13.9	25.9	38.6	52.8	61.8	74.1	92.7	113.8	136.2
邻二甲苯	C_8H_{10}	−3.8	+20.2	32.1	45.1	59.5	68.8	81.3	100.2	121.7	144.4
间二甲苯	C_8H_{10}	−6.9	+16.8	28.3	41.1	55.3	64.4	76.8	95.5	116.7	139.1
对二甲苯	C_8H_{10}	−8.1	+15.5	27.3	40.1	54.4	63.5	75.9	94.6	115.9	138.3
1-苯基乙醇	$C_8H_{10}O$	49.0	75.2	88.0	102.1	117.8	127.4	140.3	159.0	180.7	204.0
2-苯氧基乙醇	$C_8H_{10}O_2$	78.0	106.6	121.2	136.0	152.2	163.2	176.5	197.6	221.0	245.3
甲基己基甲酮	$C_8H_{16}O$	23.6	48.4	60.9	74.3	89.8	99.0	111.7	130.4	151.0	172.9
丁酸丁酯	$C_8H_{16}O_2$	13.0	38.5	51.0	65.0	80.0	89.5	102.5	122.0	144.0	166.6
1-丁氧基-2-乙酰氧基乙烷	$C_8H_{16}O_3$	36.5	62.5	76.0	89.5	105.0	114.5	128.0	148.0	169.5	191.5
辛烷	C_8H_{18}	−14.0	+8.3	19.2	31.5	45.1	53.8	65.7	83.6	104.0	125.6
二丁醚	$C_8H_{18}O$	−5.9	+19.3	31.4	45.0	60.0	69.1	82.0	100.0	121.2	142.0
1-辛醇	$C_8H_{18}O$	54.0	76.5	88.3	101.0	115.2	123.8	135.2	152.0	173.8	195.2
2-辛醇	$C_8H_{18}O$	32.8	57.6	70.0	83.3	98.0	107.4	119.8	138.0	157.5	178.5
二(2-乙氧基)醚	$C_8H_{18}O_3$	31.5	57.8	70.8	85.0	100.5	110.0	123.5	144.0	166.0	188.9
2-(2-丁氧乙氧基)乙醇	$C_8H_{18}O_3$	70.0	95.7	107.8	120.5	135.5	146.0	159.8	181.2	205.0	231.2
1-(2-乙氧丙氧基)-2-丙醇	$C_8H_{18}O_3$	42.0	68.0	81.0	95.0	110.5	120.0	133.0	153.0	175.0	197.0
异丙苯	C_9H_{12}	2.9	26.8	38.3	51.5	66.1	75.4	88.1	107.3	129.2	152.4
3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-酮	$C_9H_{14}O$	38.0	66.7	81.2	96.8	114.5	125.6	140.6	163.3	188.7	215.2
二异丁酮	$C_9H_{18}O$	15.0	40.5	53.0	67.0	82.0	92.0	105.0	124.0	147.0	169.3
十氢化萘	$C_{10}H_{12}$	38.0	65.3	79.0	93.8	110.4	121.3	135.3	157.2	181.8	207.2
对异丙基苯甲烷	$C_{10}H_{14}$	19.0	44.6	57.6	71.5	87.6	96.8	110.1	130.1	151.8	176.7
双戊烯	$C_{10}H_{16}$	18.0	44.0	57.0	71.0	87.0	96.5	110.0	130.0	153.2	176.7

续表

名　称	化学式	蒸气压 p/kPa									
		0.13332	0.6666	1.3332	2.6664	5.3328	7.9992	13.332	26.664	53.328	101.32
		温　度 θ/℃									
α-蒎烯	$C_{10}H_{16}$	−1.0	+24.6	37.3	51.4	66.8	76.8	90.1	110.2	132.3	155.0
顺十氢化萘	$C_{10}H_{18}$	22.5	50.1	64.2	79.8	97.2	108.0	123.2	145.4	169.9	194.6
反十氢化萘	$C_{10}H_{18}$	−0.8	+30.6	47.2	65.3	85.7	98.4	114.6	136.2	160.1	186.7
二戊醚	$C_{10}H_{22}O$	24.5	51.0	64.3	78.8	95.0	104.8	118.5	139.5	163.0	186.8
二异戊醚	$C_{10}H_{22}O$	18.6	44.3	57.0	70.7	86.3	96.0	109.6	129.0	150.3	173.4
1,2-二丁氧基乙烷	$C_{10}H_{22}O_2$	43.2	69.8	83.0	97.3	113.0	122.5	136.0	156.5	178.5	203.6
1-(2-丁氧丙氧基)-2-丙醇	$C_{10}H_{22}O_3$	63.0	91.0	105.0	120.0	136.5	147.0	161.0	182.0	205.0	228.0
二己醚	$C_{12}H_{26}O$	59.0	86.2	100.0	114.5	130.7	141.0	155.0	175.5	198.0	226.2

表 16-5　有机化合物蒸气压(101.32kPa 以上)

名　称	化　学　式	蒸　气　压 p/kPa							
		101.32	202.64	506.60	1013.2	2026.4	3039.6	4052.8	5066.0
		温度 θ/℃							
氯　仿	$CHCl_3$	61.3	83.9	120.0	152.3	191.8	216.5	237.5	254.0
溴甲烷	CH_3Br	3.6	23.3	54.8	84.0	121.7	147.5	170.2	190.0
氯甲烷	CH_3Cl	−24.0	−6.4	22.0	47.3	77.3	97.5	113.8	126.0
甲　醇	CH_3OH	64.7	84.0	112.5	138.0	167.8	186.5	203.5	214.0
甲　胺	CH_3NH_2	−6.3	10.1	36.0	59.5	87.8	106.3	121.8	133.7
甲　烷	CH_4	−161.5	152.3	−138.3	−124.8	−108.5	−96.3	−86.3	—
碘甲烷	CH_3I	42.4	65.5	101.8	138.0	176.5	206.0	228.5	248.0
乙　炔	C_2H_2	−84.0	−71.6	−50.2	−32.7	−10.0	4.8	16.8	26.8
乙　烯	C_2H_4	−103.7	−90.8	−71.1	−52.8	−29.1	−14.2	−1.5	8.9
溴乙烷	C_2H_5Br	38.4	60.2	95.0	126.8	164.3	188.0	206.5	220.0
氯乙烷	C_2H_5Cl	12.3	32.5	64.0	92.6	127.3	149.5	170.0	180.5
乙　胺	$C_2H_5NH_2$	16.6	35.7	65.3	91.8	124.0	146.0	163.0	176.0
乙　醇	C_2H_5OH	78.4	97.5	126.0	151.8	183.0	203.0	218.0	230.0
乙　烷	C_2H_6	−88.6	−75.0	−52.8	−32.0	−6.4	10.0	23.6	—
二甲醚	$(CH_3)_2O$	−23.7	−6.4	20.8	45.5	75.7	96.0	112.1	125.2
二甲胺	$(CH_3)_2NH$	7.4	25.0	53.9	80.0	111.7	132.2	149.8	162.6
丙　烷	C_3H_8	−42.1	−25.6	1.4	26.9	58.1	78.7	94.8	—
丙　烯	C_3H_6	−47.7	−31.4	−4.8	19.8	49.5	70.0	85.0	—
丙　胺	$C_3H_7NH_2$	48.5	69.8	102.8	133.4	170.0	194.3	214.5	—
丙　酮	$(CH_3)_2CO$	56.5	78.6	113.0	144.5	181.0	205.0	214.5	—
乙酸甲酯	CH_3COOCH_3	57.8	79.5	113.1	144.2	181.0	205.0	225.0	—
正丁烷	C_4H_{10}	−0.5	18.8	50.0	79.5	116.0	140.6	—	—
二乙醚	$(C_2H_5)_2O$	34.6	56.0	90	122.0	159.0	183.3	—	—
二乙胺	$(C_2H_5)_2NH$	55.5	77.8	113.0	145.3	184.5	210.0	—	—
乙酸乙酯	$CH_3COOC_2H_5$	77.1	100.6	136.6	169.7	209.5	235.0	—	—
正戊烷	C_5H_{12}	36.1	58.0	92.4	124.7	164.3	191.3	—	—
苯	C_6H_6	80.1	103.8	142.5	178.8	221.5	249.5	272.3	290.3
正己烷	C_6H_{14}	68.7	93.0	131.7	166.6	209.4	—	—	—
正庚烷	C_7H_{16}	98.4	124.8	165.7	202.8	247.5	—	—	—
正辛烷	C_8H_{18}	125.6	152.7	196.2	235.8	181.4	—	—	—

三、气体的临界常数

表 16-6 无机化合物气体的临界常数

化学式	临界温度 θ/℃	临界压力 p/MPa	临界密度 ρ/g·cm^{-3}	化学式	临界温度 θ/℃	临界压力 p/MPa	临界密度 ρ/g·cm^{-3}
空气	−140.6	3.7691	0.313	^3He	−269.84	0.11449	0.0414
$AlBr_3$	356	2.6343	0.510	$HfCl_4$	450	5.7752	1.05
$AlCl_3$	490	2.8876	0.860	Hg	1462	18.946	—
Ar	−122.4	4.8734	0.533	$HgCl_2$	700	—	1.56
As	530	34.651	—	I_2	546	—	1.64
$AsCl_3$	318		0.720	K	1950	16.211	0.187
BBr_3	300		0.90	Kr	−63.8	5.5016	0.919
BCl_3	178.8	38.704	—	Li	2950	68.897	0.105
BF_3	−12.3	4.9849	—	NF_3	−39.2	4.5290	—
B_2H_6	16.6	4.0528	—	NH_3	132.4	11.276	0.235
$BiCl_3$	906	11.955	1.21	NO	−93	6.4844	0.52
Br_2	311	10.334	1.26	NO_2	158	10.132	0.55
$CBrF_3$	67	3.9717	0.76	N_2	−147.0	3.3942	0.313
$CClF_3$	28.9	3.9210	0.579	N_2F_4	36.2	3.7488	—
CCl_2F_2	111.8	4.1247	0.558	N_2H_4	380	14.691	—
CCl_3F	198.0	4.4074	0.554	N_2O	36.41	7.2443	0.452
CCl_4	283.2	4.5594	0.558	Na	2300	35.462	0.198
CF_4	−45.6	3.7387	0.630	Ne	−228.75	2.7559	0.484
$(CN)_2$	127	5.9778	—	O_2	−118.57	5.0426	0.436
CO	−140.24	3.4985	0.301	O_3	−12.1	5.5726	0.54
CO_2	31.0	7.3760	0.468	P	721		—
$COCl_2$	182	5.6739	0.52	PH_3	51.6	6.5351	—
COS	102	5.8765	0.44	R_a	104	6.2818	—
CS_2	279	7.9029	0.44	R_b	1832	—	0.34
Cs	1806		0.44	S	1041	11.753	—
Cl_2	144	7.7003	0.573	SF_6	45.54	3.7589	0.736
D_2	−234.9	1.6515	0.669	SO_2	157.6	7.8837	0.525
F_2	−128.85	5.2149	0.574	SO_2	217.8	8.2069	0.63
$GeCl_4$	279	3.8501	0.65	$SbCl_3$	521	—	0.84
HBr	90.0	8.5514	—	Si	−3.5	4.8430	—
HCl	51.5	8.3082	0.45	$SiClF_3$	34.5	3.4651	—
HCN	183.6	5.3902	0.195	$SiCl_2F_2$	95.8	3.4955	—
HI	150.8	8.3082	—	$SiCl_3F$	165.3	3.5765	—
HF	188	6.4844	0.29	$SiCl_4$	234	3.7488	0.521
H_2	−240.17	1.2928	0.0314	SiF_4	−14.1	3.7184	—
H_2O	373.09	22.047	0.32	$SnCl_4$	318.8	3.7488	0.742
D_2O	370.8	21.662	0.36	$TiCl_4$	365	4.6607	0.56
H_2S	100.0	8.9364	0.346	UF_6	232.6	4.6607	1.41
H_2Se	138	3.8501	—	Xe	16.583	5.8400	1.11
He	−267.96	0.22695	0.0698	$ZrCl_4$	505	5.7651	0.730

表 16-7 有机化合物气体的临界常数

名称	化学式	临界温度 θ/℃	临界压力 p/MPa	临界密度 ρ/g·cm^{-3}	名称	化学式	临界温度 θ/℃	临界压力 p/MPa	临界密度 ρ/g·cm^{-3}
氯二氟甲烷	$CHClF_2$	96.0	4.9768	0.525	三氟甲烷	CHF_3	25.74	4.8360	0.525
氟二氯甲烷	$CHCl_2F$	178.5	5.1673	0.522	二溴甲烷	CH_2Br_2	331	7.1937	
氯仿	$CHCl_3$	263.4	5.4712	0.5		CH_2ClF			

续表

名　称	化学式	临界温度 θ/℃	临界压力 p/MPa	临界密度 ρ/g·cm^{-3}	名　称	化学式	临界温度 θ/℃	临界压力 p/MPa	临界密度 ρ/g·cm^{-3}
二氯甲烷	CH_2Cl_2	237	6.6871	—	丙酸甲酯	$C_4H_8O_2$	257.4	4.0041	0.312
氯代甲烷	CH_3Cl	143.1	6.6790	0.353	甲酸丙酯	$C_4H_8O_2$	264.9	4.0609	0.309
氟甲烷	CH_3F	44.55	5.8765	0.300	乙酸乙酯	$C_4H_8O_2$	250.1	3.8491	0.308
甲烷	CH_4	−82.60	4.6049	0.162	正丁酸	$C_4H_8O_2$	355	5.2686	0.304
甲醇	CH_4O	239.43	8.0954	0.272	丁　烷	C_4H_{10}	152.1	3.8197	0.228
甲硫醇	CH_4S	196.8	7.2342	0.332	(二)乙醚	$C_4H_{10}O$	193.55	3.6373	0.265
甲胺	CH_5N	156.9	7.4571	—	正丁醇	$C_4H_{10}O$	289.78	4.4124	0.270
溴三氟甲烷	$CBrF_3$	67.0	3.9717	0.72	正丁胺	$C_4H_{10}N$	251	4.1541	—
氯三氟甲烷	$CClF_3$	28.9	3.9210	0.579	二乙胺	$C_4H_{11}N$	223.5	3.7083	0.243
全氟甲烷	CF_4	−45.6	3.7387	0.630	全氟丁烷	C_4F_{10}	113.2	2.3232	0.629
二氯二氟甲烷	CCl_2F_2	111.80	4.1247	0.558	吡啶	C_5H_5N	346.8	5.6333	0.312
三氟乙烯	C_2HF_3	271.0	5.0153	—	环戊烷	C_5H_{10}	238.5	4.5077	0.27
乙腈	C_2H_3N	274.7	4.8329	0.237	2-戊酮	$C_5H_{10}O$	290.8	3.8906	0.286
乙炔	C_2H_2	35.18	6.1389	0.231	甲酸异丁酯	$C_5H_{10}O_2$	278	3.8805	0.29
1,2-二氯乙烯	$C_2H_2Cl_2$	243.3	5.5118	—	丁酸甲酯	$C_5H_{10}O_2$	281.3	3.4732	0.300
1,1-二氟乙烯	$C_2H_2F_2$	30.1	4.4327	0.417	乙酸丙酯	$C_5H_{10}O_2$	276.2	3.3628	0.269
1-氯-1,1-二氟乙烷	$C_2H_3ClF_2$	137.1	4.1237	0.435	丙酸乙酯	$C_5H_{10}O_2$	272.9	3.3617	0.296
乙烯	C_2H_4	9.2	5.0315	0.218	正戊烷	C_5H_{12}	196.5	3.3790	0.237
1,1-二氟乙烷	$C_2H_4F_2$	113.5	4.4955	0.365	2,2-二甲基丙烷	C_5H_{12}	160.60	3.1986	0.238
环氧乙烷	C_2H_4O	196	7.1937	0.314	溴苯	C_6H_5Br	397	4.5188	0.485
乙酸	$C_2H_4O_2$	321.3	5.7752	0.351	氯苯	C_6H_5Cl	359.2	4.5188	0.365
溴乙烷	C_2H_5Br	230.7	6.2311	0.507	碘苯	C_6H_5I	448	4.5188	0.581
氯乙烷	C_2H_5Cl	187.2	5.2686	—	苯	C_6H_6	288.94	4.8978	0.302
乙烷	C_2H_6	32.28	4.8795	0.203	苯酚	C_6H_6O	421.1	6.1298	0.41
乙醇	C_2H_6O	243.1	6.3791	0.276	苯胺	C_6H_7N	426	5.3091	0.34
乙硫醇	C_2H_6S	226	5.4915	0.300	甲基环戊环	C_6H_{11}	259.6	3.7893	0.264
乙胺	C_2H_7N	183	5.6232	—	丁酸乙酯	$C_6H_{12}O_2$	293	3.0396	0.28
1,2,2-三氯-1,1,2-三氟乙烷	$C_2Cl_3F_3$	214.1	3.4144	0.576	环己烷	C_6H_{12}	280.3	4.0730	0.273
全氟乙烯	C_2F_4	33.3	3.9433	0.58	正己烷	C_6H_{14}	234.2	2.9686	0.233
丙炔	C_3H_4	129.23	5.6273	0.245	2,2-二甲基丁烷	C_6H_{14}	215.58	3.0801	0.240
丙腈	C_3H_5N	291.2	4.1845	0.240	三乙基胺	$C_6H_{15}N$	262	3.0396	0.26
甲酸乙酯	$C_3H_5O_2$	235.3	4.8390	0.323	苯甲醛	C_7H_6O	352	2.1783	—
丙烯	C_3H_6	91.8	4.6202	0.233	甲苯	C_7H_8	318.57	4.6151	0.292
环丙烷	C_3H_6	124.65	5.4945	—	邻甲(苯)酚	C_7H_8O	424.4	5.0052	0.384
丙酮	C_3H_6O	236.5	4.7823	0.278	间甲(苯)酚	C_7H_8O	432.6	4.5594	0.346
甲酸乙酯	$C_3H_6O_2$	235.3	4.7377	0.323	对甲(苯)酚	C_7H_8O	431.4	5.1470	0.391
乙酸甲酯	$C_3H_6O_2$	233.7	4.6941	0.325	甲基环己烷	C_7H_{14}	299.1	3.4773	0.285
异丙醇	C_3H_8O	235.16	4.7640	0.273	3-乙基戊环	C_7H_{16}	267.42	2.8906	0.241
甲基乙基醚	C_3H_8O	164.7	4.3972	0.272	乙苯	C_8H_{10}	343.94	3.6090	0.284
三甲基胺	C_3H_9N	160.1	4.0730	0.233	邻二甲苯	C_8H_{10}	357.1	3.7326	0.243
丙胺	C_3H_9N	233.8	4.7417	—	间二甲苯	C_8H_{10}	343.82	3.4955	0.282
丁腈	C_4H_7N	309.1	3.7893	—	对二甲苯	C_8H_{10}	343.0	3.5107	0.282
丁烯	C_4H_8	146.4	4.0224	0.234	2,3-二甲苯酚	$C_8H_{11}O$	449.7	4.8633	0.26

续表

名　　称	化学式	临界温度 θ/℃	临界压力 p/MPa	临界密度 ρ/g·cm^{-3}	名　　称	化学式	临界温度 θ/℃	临界压力 p/MPa	临界密度 ρ/g·cm^{-3}
N,*N*-二甲基苯胺	$C_8H_{11}N$	411	3.6272	—	2,2,3-三甲基苯	C_9H_{12}	257.96	2.9534	0.252
正辛烷	C_8H_{18}	295.61	2.4863	0.232	丙苯	C_9H_{12}	365.15	3.1996	0.273
2,2-二甲基己烷	C_8H_{18}	276.65	2.5248	0.239	丁苯	$C_{10}H_{14}$	387.3	2.8866	0.270
					正壬烷	C_9H_{20}	321.41	2.3100	—
2,2,3-三甲基戊烷	C_8H_{18}	290.28	2.7295	0.262					

四、气体的膨胀系数

表 16-8　气体定容体膨胀系数 a_p①(0～100℃)

气　体	初　压 p/kPa	a_p/10^{-6}K^{-1}	气　体	初压 p/kPa	a_p/10^{-6}K^{-1}	气　体	初　压 p/kPa	a_p/10^{-6}K^{-1}
空气	101.32	3671.6	Xe	133.32	3720	N_2O	101.32	3719
	133.32	3675	H_2	101.32	3662.7	CO	101.32	3673
He	101.32	3661.3		133.32	3673.5	CO_2	101.32	3711
	133.32	3660.7	O_2	101.32	3673.5		133.32	3726
Ne	101.32	3662.6		133.32	3675.7	HCl	101.32	3721
	181.68	3662.3	N_2	101.32	3672	$(CN)_2$	101.32	3830
Ar	68.926	3668		135.52	3674	CH_4	101.32	3679
	101.32	3672	Cl_2	101.32	3803	C_2H_4	101.32	3722
	133.32	3675	NH_3	101.32	3767.8			
Kr	133.32	3689.9	SO_2	101.32	3840			

① 定容体膨胀系数 $a_p=\frac{1}{p_0}\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\theta}\right)_V$，$p_0$为0℃时的压力。

表 16-9　气体定压体膨胀系数 a_V①(0～100℃)

气　体	初　压 p/kPa	a_V/10^{-6}K^{-1}	气　体	初　压 p/kPa	a_V/10^{-6}K^{-1}	气　体	初　压 p/kPa	a_V/10^{-6}K^{-1}
空气	101.32	3671.1	Xe	133.32	3739.5	SF_6	101.32	3808
	133.32	3674	H_2	101.32	3660.3	N_2O	101.32	3732
He	101.32	3659.1		145.98	3659.0		133.32	3706.7
	132.52	3657.9	O_2	101.32	3674	CO	101.32	3672
Ne	101.32	3660.6		133.32	3676.3	CO_2	101.32	3725
	134.25	3660.2	N_2	101.32	3671.0	HCl	101.32	3734
Ar	101.32	3672.4		132.52	3673.4	$(CN)_2$	101.32	3870
	133.32	3676	Cl_2	101.32	3830	CH_4	101.32	3682
Kr	114.92	3691.6	NH_3	101.32	3790	C_2H_4	101.32	3735
	133.32	3696.7	SO_2	101.32	3880			

① 定压体膨胀系数 $a_V=\frac{1}{V_0}\left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}\theta}\right)_p$，$V_0$为0℃时的体积。

第二节　气体分析中的基本计算

一、气体浓度的表示方法及其换算

1. 物质的量浓度

物质的量浓度的定义为：物质B的物质的量n_B除以混合物的体积V，其符号为c_B，即$c_B=n_B/V$。c_B的SI单位为mol·m^{-3}，常用单位是mol·L^{-1}。

2. 物质B的质量浓度

物质B的质量浓度定义为：物质B的质量 m_B 除以混合物的总体积 V，其符号为 ρ_B，即 $\rho_B=m_B/V$。ρ_B 的SI单位为 $kg\cdot m^{-3}$，常用单位是 $g\cdot L^{-1}$等。气体分析用常用的单位是 $mg\cdot m^{-3}$。

3. 体积分数

混合气体中，组分气体B的分体积与总体积之比为体积分数，表示式为：$\varphi_B=V_B/V$。体积分数是一无量纲量，可以百分数给出，也可以小数和分数表示。

根据气体分压定律，组分气体的压力分数，摩尔分数和体积分数有着以下关系，即 $p_B/p=n_B/n=V_B/V=\varphi_B$。这一关系在有关气体计算中甚为重要。

上述三种浓度，可以采用表16-10中的换算关系式进行换算，并列举应用示例。

表 16-10 气体浓度换算关系式[①]

换算式 / 换算浓度，x / 给定浓度，a	$c_B/mol\cdot m^{-3}$	$\rho_B/mg\cdot m^{-3}$	$\varphi_B/\%$
$c_B/mol\cdot m^{-3}$	1	$a\cdot 10^3M$	$\frac{a\cdot 8.314\cdot 10^{-1}T}{p}$
$\rho_B/mg\cdot m^{-3}$	$\frac{a\cdot 10^{-3}}{M}$	1	
$\varphi_B/\%$	$\frac{a\cdot 10p}{8.314T}$	$\frac{a\cdot 10^4Mp}{8.314T}$	1

① 计算式中：T——换算条件规定的温度，$T/K=(273.15+\theta)/℃$；

p——换算条件规定的压力，kPa；

M——气体的摩尔质量，$g\cdot mol^{-1}$；

8.314——摩尔气体常数 R 值，$kPa\cdot dm^3\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$。

气体浓度换算示例：将一种氧气的浓度 $c_B=1.0\ mol\cdot m^{-3}$的气体，用表16-10中其他浓度予以表示，并作相互换算。氧气的摩尔质量 $M=32$，换算条件温度为0℃，压力为101.32kPa。

(1) 已知 $c_B=1.0mol\cdot m^{-3}$

换算为 ρ_B：$x=a\times10^3M=3.2\times10^4mg\cdot m^{-3}$

换算为 φ_B：$x=\frac{a\times10^{-1}\cdot 8.314T}{p}=2.24\%$

(2) 已知 $\rho_B=3.2\times10^4\ mg\cdot m^{-3}$

换算为 c_B：$x=\frac{a\times10^{-3}}{M}=\frac{3.2\times10^4\times10^{-3}}{32}=1.0mol\cdot m^{-3}$

换算为 φ_B：$x=\frac{a\times10^{-4}\cdot 8.314\cdot t}{Mp}=2.24\%$

(3) 已知 $\varphi_B=2.24\%$

换算为 c_B：$x=\frac{a\times10\times p}{8.314\times T}=1.0\ mol\cdot m^{-3}$

换算为 ρ_B：$x=\frac{a\times10^4\times M\times P}{8.314\times T}=3.2\times10^4\ mg\cdot m^{-3}$

二、气体分析中的计算

1. 压力单位及其换算表

气体分析中很少采用质量计量，通常都采用体积计量。由于气体的体积与压力和温度两个状态量有关，因此，在计量体积的同时要测量压力和温度。长期以来，压力单位使用非常混乱，随着法定单位制的实行，今后将统一使用 SI 单位。压力的 SI 单位是 $N \cdot m^{-2}$，单位名称是帕（斯卡），单位符号 Pa。今后，像原来普遍使用的毫米汞柱，mmHg，毫米水柱 mmH_2O 及大气压 atm 等单位，因不属法定计量单位而予废除。为了便于在新旧单位间的换算，（表 16-11、表 16-12）列出了压力单位及其换算关系供参考。

表 16-11 压力单位换算表

单 位	帕斯卡 (Pa)	千克力/米² (kgf/m^2)	千克力/厘米² (kgf/cm^2)	巴 (bar)	毫 巴 (m bar)	毫米汞柱 (mmHg)	标准大气压 (atm)	米水柱 (mH_2O)	牛/厘米² (N/cm^2)
1 帕斯卡(P_a)	1	0.101972	1.01972×10^{-5}	1×10^{-5}	1×10^{-2}	7.50062×10^{-3}	9.86923×10^{-6}	1.01972×10^{-4}	1×10^{-4}
1 千克力/米² (kgf/m^2)	9.80665	1	1×10^{-4}	9.80665×10^{-5}	9.80665×10^{-2}	7.35559×10^{-2}	9.67841×10^{-5}	1×10^{-3}	9.80665×10^{-4}
1 千克力/米² (kgf/m^2)	9.80665×10^{4}	1×10^{4}	1	0.980665	980.665	735.559	0.967841	10	9.80665
1 巴 (bar)	1×10^{5}	1.01972×10^{4}	1.01972	1	1×10^{3}	750.062	0.986923	10.1972	10
1 毫巴 (mbar)	1×10^{2}	10.1972	1.01972×10^{-3}	1×10^{-3}	1	0.750062	9.86923×10^{-4}	1.01972×10^{-2}	0.01
1 毫米汞柱 (mmHg)	133.322	13.5951	1.35951×10^{-3}	1.33322×10^{-3}	1.33322	1	1.31579×10^{-3}	1.35951×10^{-2}	1.33322×10^{-2}
1 标准大气压(atm)	1.01325×10^{5}	1.03323×10^{4}	1.03323	1.01325	1013.25	760	1	10.3323	10.1325
1 米水柱 (mH_2O)	9806.65	1×10^{3}	0.1	9.80665×10^{2}	98.0665	73.5559	9.67841×10^{-2}	1	0.980665
1 牛/厘米² (N/cm^2)	1×10^{4}	1.01972×10^{3}	0.101972	0.1	100	75.0062	9.86923×10^{-2}	1.01972	1

表 16-12 毫米汞柱(mmHg)对千帕(kPa)的换算

汞柱 (mm)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
0		1.3332	2.6664	3.9997	5.3329	6.6661	7.9993	9.3325	10.6658	11.9990
100	13.3322	14.6654	15.9986	17.3319	18.6651	19.9983	21.3315	22.6647	23.9980	25.3312
200	26.6644	27.9976	29.3308	30.6641	31.9973	33.3305	34.6637	35.9969	37.3302	38.6634
300	39.9966	41.3298	42.6630	43.9963	45.3295	46.6627	47.9959	49.3291	50.6624	51.9954
400	53.3288	54.6620	55.9952	57.3285	58.6617	59.9949	61.3281	62.6613	63.9946	65.3278
500	66.6610	67.9942	69.3274	70.6607	71.9939	73.3271	74.6603	75.9935	77.3268	78.6600
600	79.9932	81.3264	82.6596	83.9929	85.3261	86.6593	87.9925	89.3257	90.6590	91.9922
700	93.3254	94.6586	95.9918	97.3251	98.6583	99.9915	101.3247	102.6579	103.9912	105.3244
800	106.6576	107.9908	109.3240	110.6573	111.9905	113.3237	114.6569	115.9901	117.3234	118.6566
900	119.9898	121.3230	122.6562	123.9895	125.3227	126.6559	127.9891	129.3223	130.6556	131.9888
1000	133.3220									

2. 由非标准态气体积换算为标准状态下体积

由给定压力和温度条件下气体体积换算为标准状态和参比状态下体积的计算

(1) 标准状态　热力学规定的标准状态是指标准压力时物质的聚集状态。对于气体的标准状态是标准压力时仍表现出理想气体性质的纯气体或气体混合物。长期以来，国际上采用的标准压力是标准大气压的压力，即 $p_0=101.325\ \text{kPa}$。标准状态的定义中没有规定温度，国际上通用的标准状态的温度为 $T_0=273.15\text{K}$。

(2) 标准状态下体积求法　由给定压力和温度条件下气体体积换算为标准状态下的体积，可按气体方程进行换算。根据

$$\frac{pV}{T}=\frac{p_0V_0}{T_0}$$

则有：

$$V_0=\frac{pV}{T}\cdot\frac{T_0}{p_0}=\frac{pV}{T}\cdot\frac{273.15}{101.325}=\frac{pV}{273.15+\theta}\cdot 2.6959$$

式中　V——给定条件下气体的体积，m^3 或 dm^3；

p——给定条件下气体的压力，kPa；

T——给定条件下气体的温度[$T/\text{K}=(273.15+\theta)/℃$]，K；

V_0——标准状态下气体的体积，m^3 或 dm^3。

(3) 参比状态下体积求法　《环境监测方法》规定："计算时应将采样体积换算成参比状态下的体积"。这里所指参比状态约定的压力为 101.325 kPa，温度 25℃。根据上述规定，由给定压力和温度条件下气体体积换算为参比状态下的体积的计算式为

$$V_r=\frac{pV}{T}\cdot\frac{T_r}{p_r}=\frac{pV}{T}\cdot\frac{273.15+25}{101.325}=\frac{pV}{273.15+\theta}\cdot 2.9426$$

式中　V_r——参比状态下气体体积，m^3 或 cm^3；

T_r——参比状态下温度[$T_r/\text{K}=(273.15+25)℃$]，K；

p_r——参比状态下压力，$p_r=p_0=101.325\ \text{kPa}$。

(4) 利用换算系数 F 求标准状态下气体体积　利用气体体积在不同温度和压力条件下的换算系数 F，换算到标准状态下气体体积的计算可简化为

$$V_0=VF$$

式中　V——给定压力和温度条件下气体的体积，m^3 或 cm^3；

V_0——标准状态下气体的体积，m^3 或 cm^3；

F——换算系数(在表 16-13 中可以查得)。

3. 液体表面之上气体压力的求法

在水或盐溶液上面收集气体，应从收集气体的压力中扣除相应温度下水蒸气的分压，计算式如下：

$$p_B=p_t-0.125\theta'-p_w$$

式中　p_B——收集气体的压力，kPa；

p_t——收集气体的总压力，kPa；

p_w——水蒸气的分压(参见表 16-14)，kPa；

θ'——压力计中汞的温度，℃。

表 16-13 不同温度和压力下气体体积换算到标准状况下体积的换算系数 F 值

θ/℃ \ p/kPa	91.990	92.257	92.524	92.790	93.057	93.324	93.590	93.857	94.123	94.390
5	0.8915	0.8941	0.8967	0.8993	0.9019	0.9045	0.9070	0.9096	0.9122	0.9148
6	0.8883	0.8909	0.8935	0.8961	0.8986	0.9012	0.9038	0.9064	0.9091	0.9115
7	0.8852	0.8877	0.8903	0.8929	0.8954	0.8980	0.9006	0.9031	0.9057	0.9082
8	0.8820	0.8846	0.8871	0.8897	0.8922	0.8947	0.8973	0.8999	0.9025	0.9050
9	0.8789	0.8814	0.8840	0.8865	0.8891	0.8916	0.8942	0.8967	0.8993	0.9018
10	0.8757	0.8783	0.8808	0.8834	0.8859	0.8884	0.8910	0.8935	0.8961	0.8986
11	0.8727	0.8752	0.8777	0.8803	0.8828	0.8853	0.8878	0.8904	0.8929	0.8954
12	0.8696	0.8721	0.8746	0.8772	0.8797	0.8822	0.8847	0.8872	0.8898	0.8923
13	0.8665	0.8691	0.8716	0.8741	0.8766	0.8791	0.8816	0.8841	0.8866	0.8892
14	0.8635	0.8660	0.8685	0.8710	0.8735	0.8760	0.8785	0.8810	0.8835	0.8861
15	0.8605	0.8630	0.8655	0.8680	0.8705	0.8730	0.8755	0.8780	0.8805	0.8830
16	0.8575	0.8600	0.8625	0.8650	0.8675	0.8700	0.8724	0.8749	0.8774	0.8799
17	0.8546	0.8571	0.8595	0.8620	0.8645	0.8670	0.8694	0.8719	0.8744	0.8769
18	0.8516	0.8541	0.8566	0.8590	0.8615	0.8640	0.8664	0.8689	0.8714	0.8739
19	0.8487	0.8512	0.8536	0.8561	0.8586	0.8610	0.8635	0.8659	0.8684	0.8709
20	0.8458	0.8483	0.8507	0.8532	0.8556	0.8581	0.8605	0.8630	0.8654	0.8679
21	0.8429	0.8454	0.8478	0.8503	0.8527	0.8551	0.8576	0.8600	0.8625	0.8649
22	0.8401	0.8425	0.8449	0.8474	0.8498	0.8522	0.8547	0.8571	0.8595	0.8620
23	0.8372	0.8397	0.8421	0.8445	0.8469	0.8494	0.8518	0.8542	0.8566	0.8591
24	0.8344	0.8368	0.8392	0.8416	0.8441	0.8465	0.8489	0.8513	0.8537	0.8562
25	0.8316	0.8340	0.8364	0.8388	0.8412	0.8436	0.8461	0.8485	0.8509	0.8533
26	0.8288	0.8312	0.8336	0.8360	0.8384	0.8408	0.8432	0.8456	0.8480	0.8504
27	0.8260	0.8284	0.8308	0.8332	0.8356	0.8380	0.8404	0.8428	0.8452	0.8476
28	0.8233	0.8257	0.8281	0.8304	0.8328	0.8352	0.8376	0.8400	0.8424	0.8448
29	0.8206	0.8229	0.8253	0.8277	0.8301	0.8325	0.8348	0.8372	0.8396	0.8420
30	0.8179	0.8202	0.8226	0.8250	0.8274	0.8297	0.8321	0.8345	0.8368	0.8392
31	0.8152	0.8175	0.8199	0.8223	0.8246	0.8270	0.8294	0.8317	0.8341	0.8364
32	0.8125	0.8149	0.8172	0.8196	0.8219	0.8243	0.8266	0.8290	0.8313	0.8337
33	0.8098	0.8122	0.8145	0.8169	0.8192	0.8216	0.8239	0.8263	0.8286	0.8310
34	0.8072	0.8095	0.8119	0.8142	0.8166	0.8189	0.8212	0.8236	0.8259	0.8282
35	0.8046	0.8069	0.8092	0.8116	0.8139	0.8162	0.8185	0.8209	0.8232	0.8255
36	0.8020	0.8043	0.8066	0.8089	0.8112	0.8136	0.8159	0.8182	0.8205	0.8229
37	0.7994	0.8017	0.8040	0.8063	0.8086	0.8109	0.8132	0.8156	0.8179	0.8202
38	0.7968	0.7991	0.8014	0.8037	0.8060	0.8083	0.8106	0.8129	0.8153	0.8176
39	0.7942	0.7965	0.7988	0.8011	0.8034	0.8057	0.8080	0.8103	0.8126	0.8149
40	0.7917	0.7940	0.7963	0.7986	0.8009	0.8031	0.8054	0.8077	0.8100	0.8123

续表

θ/℃ \ p/kPa	94.657	94.924	95.190	95.457	95.723	95.990	96.257	96.523	96.790	97.056
5	0.9174	0.9200	0.9226	0.9251	0.9277	0.9303	0.9329	0.9355	0.9381	0.9406
6	0.9141	0.9167	0.9192	0.9218	0.9244	0.9270	0.9295	0.9321	0.9347	0.9373
7	0.9108	0.9134	0.9159	0.9185	0.9211	0.9236	0.9262	0.9288	0.9313	0.9339
8	0.9076	0.9101	0.9127	0.9152	0.9178	0.9203	0.9229	0.9255	0.9280	0.9306
9	0.9043	0.9069	0.9094	0.9120	0.9145	0.9171	0.9196	0.9222	0.9247	0.9273
10	0.9011	0.9037	0.9062	0.9088	0.9113	0.9138	0.9164	0.9189	0.9214	0.9240
11	0.8980	0.9005	0.9030	0.9055	0.9081	0.9106	0.9131	0.9157	0.9182	0.9207
12	0.8948	0.8973	0.8999	0.9024	0.9049	0.9074	0.9099	0.9125	0.9150	0.9175
13	0.8917	0.8942	0.8967	0.8992	0.9017	0.9042	0.9067	0.9092	0.9118	0.9143
14	0.8885	0.8911	0.8936	0.8961	0.8986	0.9011	0.9036	0.9061	0.9086	0.9111
15	0.8855	0.8880	0.8905	0.8930	0.8954	0.8979	0.9004	0.9029	0.9054	0.9079
16	0.8824	0.8849	0.8874	0.8899	0.8923	0.8948	0.8973	0.8998	0.9023	0.9048
17	0.8793	0.8818	0.8843	0.8868	0.8893	0.8917	0.8942	0.8967	0.8992	0.9017
18	0.8763	0.8788	0.8813	0.8837	0.8862	0.8887	0.8911	0.8936	0.8961	0.8985
19	0.8733	0.8758	0.8782	0.8807	0.8832	0.8856	0.8881	0.8905	0.8930	0.8955
20	0.8703	0.8728	0.8752	0.8777	0.8801	0.8826	0.8850	0.8875	0.8899	0.8924
21	0.8674	0.8698	0.8722	0.8747	0.8771	0.8796	0.8820	0.8845	0.8869	0.8894
22	0.8644	0.8669	0.8693	0.8717	0.8742	0.8766	0.8790	0.8815	0.8839	0.8863
23	0.8615	0.8639	0.8663	0.8688	0.8712	0.8736	0.8761	0.8785	0.8809	0.8833
24	0.8586	0.8610	0.8634	0.8658	0.8683	0.8707	0.8731	0.8755	0.8779	0.8804
25	0.8557	0.8581	0.8605	0.8629	0.8653	0.8678	0.8702	0.8726	0.8750	0.8774
26	0.8528	0.8552	0.8576	0.8600	0.8624	0.8648	0.8672	0.8696	0.8720	0.8745
27	0.8500	0.8524	0.8548	0.8572	0.8596	0.8620	0.8644	0.8667	0.8691	0.8715
28	0.8472	0.8496	0.8519	0.8543	0.8567	0.8591	0.8615	0.8639	0.8662	0.8687
29	0.8443	0.8467	0.8491	0.8515	0.8539	0.8562	0.8586	0.8610	0.8634	0.8658
30	0.8416	0.8439	0.8463	0.8487	0.8510	0.8534	0.8558	0.8583	0.8605	0.8629
31	0.8388	0.8412	0.8435	0.8459	0.8482	0.8506	0.8530	0.8553	0.8577	0.8601
32	0.8360	0.8384	0.8408	0.8431	0.8455	0.8478	0.8502	0.8525	0.8549	0.8572
33	0.8333	0.8357	0.8380	0.8404	0.8427	0.8450	0.8474	0.8497	0.8521	0.8544
34	0.8306	0.8329	0.8353	0.8376	0.8399	0.8423	0.8446	0.8470	0.8493	0.8516
35	0.8279	0.8302	0.8325	0.8349	0.8373	0.8395	0.8419	0.8442	0.8465	0.8489
36	0.8252	0.8275	0.8298	0.8322	0.8354	0.8368	0.8391	0.8415	0.8438	0.8461
37	0.8225	0.8248	0.8271	0.8295	0.8318	0.8341	0.8364	0.8387	0.8410	0.8434
38	0.8199	0.8222	0.8245	0.8268	0.8291	0.8314	0.8337	0.8360	0.8383	0.8407
39	0.8176	0.8195	0.8218	0.8241	0.8264	0.8287	0.8310	0.8333	0.8356	0.8380
40	0.8146	0.8169	0.8192	0.8215	0.8238	0.8261	0.8284	0.8307	0.8330	0.8353

续表

θ/℃ \ p/kPa	97.323	97.590	97.856	98.123	98.390	98.656	98.923	99.190	99.456	99.723
5	0.9432	0.9458	0.9484	0.9510	0.9536	0.9561	0.9587	0.9613	0.9639	0.9665
6	0.9398	0.9424	0.9450	0.9476	0.9501	0.9527	0.9553	0.9579	0.9604	0.9630
7	0.9365	0.9390	0.9416	0.9442	0.9467	0.9493	0.9518	0.9544	0.9570	0.9596
8	0.9331	0.9357	0.9383	0.9408	0.9434	0.9459	0.9485	0.9510	0.9536	0.9561
9	0.9298	0.9324	0.9349	0.9375	0.9400	0.9426	0.9451	0.9477	0.9502	0.9528
10	0.9265	0.9291	0.9316	0.9341	0.9367	0.9392	0.9418	0.9443	0.9486	0.9494
11	0.9233	0.9258	0.9283	0.9308	0.9334	0.9359	0.9384	0.9410	0.9435	0.9460
12	0.9200	0.9225	0.9251	0.9276	0.9301	0.9326	0.9351	0.9376	0.9402	0.9427
13	0.9168	0.9193	0.9218	0.9243	0.9269	0.9294	0.9319	0.9344	0.9369	0.9394
14	0.9136	0.9161	0.9186	0.9211	0.9236	0.9261	0.9286	0.9311	0.9336	0.9363
15	0.9104	0.9129	0.9154	0.9179	0.9207	0.9229	0.9254	0.9279	0.9304	0.9329
16	0.9073	0.9097	0.9122	0.9147	0.9172	0.9197	0.9222	0.9247	0.9271	0.9296
17	0.9041	0.9066	0.9092	0.9116	0.9140	0.9165	0.9190	0.9215	0.9239	0.9264
18	0.9010	0.9035	0.9059	0.9084	0.9109	0.9134	0.9158	0.9183	0.9207	0.9232
19	0.8979	0.9004	0.9028	0.9053	0.9078	0.9102	0.9127	0.9151	0.9176	0.9200
20	0.8948	0.8973	0.8997	0.9022	0.9046	0.9071	0.9096	0.9120	0.9145	0.9169
21	0.8918	0.8942	0.8967	0.8991	0.9016	0.9040	0.9065	0.9089	0.9113	0.9138
22	0.8888	0.8912	0.8936	0.8961	0.8985	0.9010	0.9034	0.9058	0.9083	0.9107
23	0.8858	0.8882	0.8906	0.8930	0.8955	0.8979	0.9003	0.9028	0.9052	0.9076
24	0.8828	0.8852	0.8876	0.8900	0.8924	0.8949	0.8973	0.8997	0.9021	0.9045
25	0.8798	0.8822	0.8846	0.8870	0.8894	0.8919	0.8943	0.8967	0.8991	0.9015
26	0.8769	0.8793	0.8817	0.8841	0.8865	0.8889	0.8913	0.8937	0.8961	0.8985
27	0.8739	0.8763	0.8787	0.8811	0.8835	0.8859	0.8883	0.8907	0.8931	0.8955
28	0.8710	0.8734	0.8758	0.8782	0.8806	0.8830	0.8853	0.8877	0.8901	0.8925
29	0.8681	0.8705	0.8729	0.8753	0.8776	0.8800	0.8824	0.8848	0.8872	0.8895
30	0.8653	0.8676	0.8700	0.8724	0.8748	0.8771	0.8795	0.8819	0.8842	0.8866
31	0.8624	0.8648	0.8672	0.8695	0.8719	0.8742	0.8766	0.8790	0.8813	0.8837
32	0.8596	0.8619	0.8643	0.8667	0.8691	0.8714	0.8736	0.8761	0.8784	0.8808
33	0.8568	0.8591	0.8615	0.8638	0.8662	0.8685	0.8709	0.8732	0.8756	0.8779
34	0.8540	0.8563	0.8587	0.8610	0.8634	0.8658	0.8680	0.8704	0.8727	0.8750
35	0.8512	0.8535	0.8559	0.8582	0.8605	0.8629	0.8652	0.8675	0.8699	0.8722
36	0.8484	0.8508	0.8531	0.8554	0.8577	0.8601	0.8624	0.8647	0.8670	0.8694
37	0.8457	0.8480	0.8503	0.8526	0.8549	0.8573	0.8596	0.8169	0.8642	0.8665
38	0.8430	0.8453	0.8476	0.8499	0.8522	0.8545	0.8568	0.8591	0.8615	0.8638
39	0.8403	0.8426	0.8449	0.8472	0.8495	0.8518	0.8541	0.8564	0.8587	0.8610
40	0.8376	0.8399	0.8422	0.8444	0.8467	0.8490	0.8513	0.8536	0.8559	0.8582

续表

θ/℃ \ p/kPa	99.990	100.25	100.52	100.79	101.05	101.32	101.59	101.86	102.12	102.38
5	0.9691	0.9717	0.9742	0.9768	0.9794	0.9820	0.9846	0.9871	0.9897	0.9923
6	0.9656	0.9682	0.9707	0.9733	0.9759	0.9785	0.9810	0.9836	0.9862	0.9888
7	0.9621	0.9647	0.9673	0.9698	0.9724	0.9750	0.9775	0.9801	0.9827	0.9852
8	0.9587	0.9613	0.9638	0.9664	0.9689	0.9715	0.9741	0.9766	0.9792	0.9817
9	0.9553	0.9578	0.9604	0.9629	0.9655	0.9680	0.9706	0.9731	0.9757	0.9782
10	0.9519	0.9544	0.9570	0.9595	0.9621	0.9646	0.9671	0.9697	0.9722	0.9747
11	0.9486	0.9511	0.9536	0.9562	0.9587	0.9612	0.9637	0.9663	0.9688	0.9713
12	0.9452	0.9477	0.9503	0.9528	0.9553	0.9578	0.9603	0.9629	0.9654	0.9679
13	0.9119	0.9444	0.9469	0.9495	0.9520	0.9545	0.9570	0.9595	0.9620	0.9645
14	0.9386	0.9411	0.9436	0.9461	0.9486	0.9511	0.9536	0.9561	0.9586	0.9612
15	0.9354	0.9378	0.9404	0.9428	0.9453	0.9478	0.9503	0.9528	0.9553	0.9578
16	0.9321	0.9346	0.9371	0.9396	0.9420	0.9445	0.9470	0.9495	0.9520	0.9545
17	0.9289	0.9314	0.9339	0.9363	0.9388	0.9413	0.9438	0.9462	0.9487	0.9512
18	0.9257	0.9282	0.9306	0.9331	0.9356	0.9380	0.9405	0.9430	0.9454	0.9479
19	0.9225	0.9250	0.9275	0.9299	0.9324	0.9348	0.9373	0.9397	0.9422	0.9447
20	0.9194	0.9218	0.9243	0.9267	0.9292	0.9316	0.9341	0.9365	0.9390	0.9414
21	0.9162	0.9187	0.9211	0.9236	0.9260	0.9285	0.9309	0.9333	0.9359	0.9382
22	0.9131	0.9155	0.9180	0.9204	0.9229	0.9253	0.9277	0.9302	0.9326	0.9350
23	0.9100	0.9125	0.9149	0.9173	0.9197	0.9222	0.9246	0.9270	0.9294	0.9319
24	0.9070	0.9094	0.9118	0.9142	0.9165	0.9191	0.9215	0.9239	0.9263	0.9287
25	0.9039	0.9063	0.9087	0.9112	0.9135	0.9160	0.9184	0.9208	0.9232	0.9256
26	0.9009	0.9033	0.9057	0.9081	0.9105	0.9129	0.9153	0.9177	0.9201	0.9225
27	0.8979	0.9003	0.9027	0.9051	0.9074	0.9099	0.9122	0.9146	0.9170	0.9194
28	0.8949	0.8973	0.8997	0.9021	0.9044	0.9068	0.9092	0.9116	0.9140	0.9164
29	0.8919	0.8943	0.8967	0.8990	0.9014	0.9038	0.9062	0.9086	0.9109	0.9133
30	0.8890	0.8914	0.8937	0.8961	0.8985	0.9008	0.9032	0.9056	0.9079	0.9109
31	0.8861	0.8884	0.8908	0.8931	0.8955	0.8979	0.9002	0.9026	0.9050	0.9073
32	0.8831	0.8855	0.8878	0.8902	0.8926	0.8949	0.8973	0.8996	0.9020	0.9043
33	0.8803	0.8826	0.8850	0.8873	0.8897	0.8920	0.8943	0.8967	0.8990	0.9014
34	0.8774	0.8797	0.8821	0.8844	0.8867	0.8891	0.8914	0.8938	0.8961	0.8984
35	0.8745	0.8768	0.8792	0.8815	0.8839	0.8862	0.8885	0.8908	0.8932	0.8955
36	0.8717	0.8740	0.8763	0.8787	0.8810	0.8833	0.8856	0.8880	0.8903	0.8926
37	0.8689	0.8712	0.8735	0.8758	0.8781	0.8804	0.8828	0.8851	0.8874	0.8897
38	0.8661	0.8684	0.8707	0.8730	0.8753	0.8776	0.8799	0.8822	0.8845	0.8869
39	0.8633	0.8656	0.8679	0.8702	0.8725	0.8748	0.8771	0.8794	0.8817	0.8840
40	0.8605	0.8628	0.8651	0.8674	0.8697	0.8720	0.8743	0.8766	0.8789	0.8812

续表

θ/℃ \ p/kPa	102.66	102.92	103.18	103.45	103.72	103.99
5	0.9949	0.9975	1.0001	1.0026	1.0051	1.0078
6	0.9913	0.9939	0.9965	0.9990	1.0016	1.0042
7	0.9878	0.9904	0.9929	0.9955	0.9980	1.0006
8	0.9843	0.9868	0.9894	0.9919	0.9945	0.9970
9	0.9807	0.9833	0.9859	0.9884	0.9910	0.9935
10	0.9773	0.9798	0.9824	0.9849	0.9874	0.9900
11	0.9739	0.9764	0.9789	0.9814	0.9839	0.9865
12	0.9704	0.9730	0.9754	0.9780	0.9805	0.9830
13	0.9670	0.9695	0.9720	0.9745	0.9771	0.9796
14	0.9637	0.9661	0.9686	0.9711	0.9736	0.9762
15	0.9603	0.9628	0.9653	0.9678	0.9703	0.9728
16	0.9570	0.9595	0.9619	0.9644	0.9669	0.9694
17	0.9537	0.9561	0.9586	0.9611	0.9636	0.9661
18	0.9504	0.9528	0.9553	0.9578	0.9602	0.9627
19	0.9471	0.9496	0.9520	0.9545	0.9569	0.9594
20	0.9439	0.9463	0.9488	0.9512	0.9537	0.9561
21	0.9407	0.9431	0.9455	0.9480	0.9504	0.9529
22	0.9375	0.9399	0.9223	0.9448	0.9472	0.9496
23	0.9343	0.9367	0.9391	0.9416	0.9440	0.9464
24	0.9311	0.9336	0.9360	0.9384	0.9408	0.9432
25	0.9280	0.9304	0.9328	0.9352	0.9377	0.9401
26	0.9249	0.9273	0.9297	0.9321	0.9355	0.9369
27	0.9218	0.9242	0.9266	0.9290	0.9314	0.9338
28	0.9187	0.9211	0.9235	0.9259	0.9283	0.9307
29	0.9157	0.9181	0.9205	0.9228	0.9252	0.9276
30	0.9127	0.9151	0.9174	0.9198	0.9222	0.9245
31	0.9097	0.9121	0.9144	0.9168	0.9191	0.9215
32	0.9067	0.9091	0.9114	0.9138	0.9161	0.9185
33	0.9037	0.9061	0.9084	0.9108	0.9131	0.9154
34	0.9008	0.9031	0.9055	0.9078	0.9101	0.9125
35	0.8978	0.9002	0.9025	0.9048	0.9072	0.9092
36	0.8949	0.8972	0.8996	0.9019	0.9042	0.9055
37	0.8920	0.8943	0.8967	0.8990	0.9013	0.9036
38	0.8892	0.8915	0.8938	0.8961	0.8984	0.9007
39	0.8863	0.8886	0.8909	0.8932	0.8955	0.8978
40	0.8835	0.8857	0.8881	0.8903	0.8926	0.8949

表 16-14　不同温度时水面上空气中饱和水蒸气的压力(p)及含量(ρ)

θ/℃	水蒸气		θ/℃	水蒸气		θ/℃	水蒸气		θ/℃	水蒸气	
	p/Pa	ρ/g·m^{-3}		p/Pa	ρ/g·m^{-3}		p/Pa	ρ/g·m^{-3}		p/Pa	ρ/g·m^{-3}
−60	1.0772	0.0105	−22	85.325	0.705	16	1817.7	13.63	54	14999.8	99.4
−59	1.2332	0.0120	−21	93.990	0.770	17	1937.1	14.48	55	15737.1	104.0
−58	1.4313	0.0136	−20	103.45	0.847	18	2063.4	15.37	56	31730.2	108.7
−57	1.6131	0.0155	−19	113.85	0.926	19	2196.7	16.30	57	17307.6	113.7
−56	1.8398	0.0178	−18	124.92	1.015	20	2337.8	17.25	58	18142.2	118.8
−55	2.0931	0.0169	−17	137.45	1.110	21	2486.4	18.327	59	19011.4	124.1
−54	2.3730	0.0225	−16	150.92	1.215	22	2643.3	19.42	60	19971.3	129.6
−53	2.7063	0.0254	−15	165.45	1.330	23	2808.8	20.56	61	20855.4	135.2
−52	3.0663	0.0287	−14	181.45	1.447	24	2982.4	21.77	62	21833.8	141.2
−51	3.4796	0.0325	−13	198.65	1.584	25	3167.1	23.03	63	22848.4	147.4
−50	3.9329	0.0365	−12	217.59	1.726	26	3361.0	24.36	64	23905.6	153.7
−49	4.4528	0.0410	−11	237.97	1.878	27	3565.0	25.75	65	25002.8	160.3
−48	5.0394	0.0464	−10	259.97	2.042	28	3779.6	27.21	66	26142.7	167.1
−47	6.1594	0.0520	−9	284.10	2.220	29	4004.9	28.34	67	27219.9	173.5
−46	6.4126	0.0587	−8	310.10	2.420	30	4215.6	30.34	68	28553.1	181.5
−45	7.2126	0.0655	−7	338.23	2.630	31	4491.6	32.02	69	29747.7	189.0
−44	8.1191	0.073	−6	368.63	2.860	32	4735.5	33.78	70	31156.9	196.7
−43	9.1190	0.082	−5	401.69	3.085	33	5030.2	35.62	71	32516.7	204.9
−42	10.239	0.0917	−4	437.29	3.365	34	5319.5	37.55	72	33543.3	210.7
−41	11.492	0.1025	−3	475.68	3.655	35	5622.1	39.55	73	35423.1	221.9
−40	12.879	0.114	−2	517.28	3.955	36	5940.7	41.66	74	36956.3	230.8
−39	14.412	0.127	−1	562.21	4.285	37	6275.4	43.87	75	38542.8	240.0
−38	16.118	0.142	0	610.47	4.625	38	6624.7	46.16	76	40182.6	249.5
−37	18.011	0.158	1	656.73	5.20	39	6991.3	48.56	77	41875.8	259.3
−36	20.091	0.175	2	705.80	5.56	40	7375.3	51.06	78	43635.6	277.6
−35	22.411	0.195	3	757.92	5.96	41	7777.8	53.68	79	45462.1	279.8
−34	24.970	0.217	4	813.39	6.363	42	8199.2	56.41	80	47341.7	290.7
−33	27.783	0.240	5	872.31	6.80	43	8639.1	59.24	81	49288.4	301.8
−32	30.904	0.265	6	934.97	7.26	44	7767.2	62.21	82	51314.8	313.3
−31	34.330	0.294	7	1001.6	7.75	45	9583.0	65.30	83	53448.0	325.1
−30	38.129	0.324	8	1072.6	8.27	46	10085.6	68.42	84	55567.7	337.3
−29	42.262	0.358	9	1147.8	8.82	47	10532.3	71.86	85	57807.5	349.9
−28	46.795	0.395	10	1230.1	9.42	48	11160.2	75.34	86	60114.0	362.9
−27	50.662	0.436	11	1312.4	10.01	49	11814.8	75.51	87	62487.0	376.2
−26	57.328	0.480	12	1402.3	10.66	50	12346.7	82.84	88	64940.2	389.8
−25	63.460	0.530	13	1504.0	11.40	51	12958.7	86.67	89	67473.2	403.9
−24	70.126	0.585	14	1598.1	12.07	52	13610.6	90.76	90	70094.3	418.5
−23	77.325	0.640	15	1704.9	12.83	53	12491.9	95.00			

三、气体容量分析中的计算

固体或液体中气体的含量(质量分数)按下式计算(常用百分数表示)：

$$w_X=\frac{V_0\cdot\rho}{m}\cdot 100\%$$

式中　V_0——在 0℃和 101.32 kPa 时被测气体的体积,L；

ρ——在 0℃和 101.32 kPa 时被测气体的密度,g·L^{-1}；

m——分析样品的质量,g。

根据生成气体的体积计算被测物质的含量(质量分数)按下式计算(常用百分数表示):

$$w_X=\frac{V_0 \cdot f}{m} \cdot 100\%$$

式中 f 为换算系数,相当于 1L 气体(换算到 0℃和 101.32 kPa)的被测物质的量(g),f 值见表 16-15;其他符号同上。

表 16-15 分析气体对被测物质的换算系数 f 值

(以 0℃和 101.32kPa 时气体体积为准)

分析气体	被测物质	f	$\lg f$	分析气体	被测物质	f	$\lg f$
CO_2	C	0.5391	$\bar{1}.73169$	NO	N_2O_5	2.4120	0.38239
CO_2	CO_3^{2-}	2.6955	0.43064	NO	NO_3	2.7690	0.44238
CO_2	$MgCO_3$	3.7879	0.57840	NO	HNO_3	2.8143	0.44937
CO_2	$CaCO_3$	4.4968	0.65290	NO	$HaNO_3$	3.7963	0.57936
C_2H_2	H_2O	0.8109	$\bar{1}.90897$	NO	KNO_3	4.5152	0.65468
C_2H_2	CaC_2	2.8850	0.46018	NO	$NaNO_2$	3.0818	0.48880
H_2	Al	0.8015	$\bar{1}.90391$	NO	KNO_2	3.8008	0.57987
H_2	Fe	2.4899	0.39614	NO	$NH_4NO_3$②	3.5748	0.55325
H_2	Zn	2.9145	0.46456	O_2	O_2	1.4289	0.15500
H_2S	H_2S	1.5395	0.18732	O_2	$O_2$③	0.7145	$\bar{1}.85397$
N_2	N_2	1.2505	0.09709	O_2	$H_2O_2$④	3.0379	0.48257
N_2	$N_2$①	1.2818	0.10782	O_2	$H_2O_2$⑤	1.5189	0.18154
N_2	NH_3	1.5200	0.18184	O_2	Na_2O_2	6.9650	0.84294
N_2	$NH_3$①	1.5582	0.19263	O_2	$MnO_2$③	3.8817	0.58902
N_2	$CO(NH_2)_2$	2.6806	0.42824	O_2	$KMnO_4$③	2.8230	0.45065
NO	N_2	0.6256	$\bar{1}.79633$	SiF_4	F_2	3.4280	0.53498
NO	NO	1.3402	0.12717	SiF_4	CaF_2	7.0430	0.84774
NO	N_2O_3	1.6974	0.22979				

① 用溴的碱性溶液作定氮测定。
② 用测硝法。
③ 用过氧化氢作用。
④ 催化分解适用。
⑤ 用高锰酸钾处理。

第三节 分析气体的纯化

本节列举有关分析气体纯化方面(包括封闭液,除尘,除湿,杂质气体去除及气体吸收剂等)参考表类。

一、气体分析中使用的封闭液及有关数据

表 16-16 气体分析中使用的封闭液

封闭液	说明
水	适用于不含酸性、碱性的气体及准确度要求不很高的分析
甘油(50%的水溶液)	二氧化碳有显著溶解
汞	对氯、氯、溴化氢、氯化氢、硫化氢等气体均不适用
硫酸(10%水溶液)硫酸钠溶液[20%的硫酸钠溶液其中含有(4~5)%体积硫酸]	适用于不含氨等碱性气体的分析,使用温度应高于 16℃,否则会有 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 析出

续表

封　闭　液	说　　明
氯化钠水溶液(22%)	二氧化碳略有溶解
硫代硫酸钠水溶液(10%)	适用于不含氧化性气体的分析
润滑油	适用作硫化氢、二氧化硫的分析

表 16-17　饱和硫酸钠溶液的水蒸气压(p_{H_2O})

θ/℃	p_{H_2O}/kPa	θ/℃	p_{H_2O}/kPa	θ/℃	p_{H_2O}/kPa
16	1.5465	24	2.5197	32.4	4.1062
18	1.7198	26	2.8530	35	4.7995
20	1.9598	28	3.1730	39	5.8660
22	2.2264	30	3.6230		

表 16-18　饱和食盐水的水蒸气压(p_{H_2O})

θ/℃	p_{H_2O}/kPa	θ/℃	p_{H_2O}/kPa	θ/℃	p_{H_2O}/kPa
5	0.65356	16	1.3731	27	2.6930
6	0.70660	17	1.4798	28	2.8530
7	0.75992	18	1.5598	29	3.0263
8	0.81325	19	1.6531	30	3.1996
9	0.86658	20	1.7598	40	5.5994
10	0.91990	21	1.8798	50	9.4657
11	0.98656	22	1.9998	60	15.065
12	1.0532	23	2.1197	70	23.331
13	1.1332	24	2.2531	80	35.463
14	1.2132	25	2.3864	90	52.261
15	1.2932	26	2.5330	100	75.459

表 16-19　某些气体在水和酸化的硫酸钠溶液中的溶解度[1]

气　体	在0℃水中的溶解度	在酸化硫酸钠溶液[2]中的溶解度		气　体	在0℃水中的溶解度	在酸化硫酸钠溶液[2]中的溶解度		气　体	在0℃水中的溶解度	在酸化硫酸钠溶液[2]中的溶解度	
		25℃	0℃			25℃	0℃			25℃	0℃
乙　炔	1.03	0.343	0.324	一氧化碳	0.023	0.0039	0.0036	氮	0.016	0.0049	0.0045
空　气	0.019	—	—	乙　烷	0.047	0.0108	0.0099	氧	0.031	0.0089	0.0081
苯	0.21	—	—	乙　烯	0.122	0.024	0.022	丙　烷	0.221	—	—
正丁烷	0.021	—	—	氢	0.018	0.0073	0.0067	二氧化硫	39.374	13.6	12.5
二氧化碳	0.878	0.270	0.247	甲　烷	0.033	0.093	0.0085				

① 溶解度以 ml 气体/ml 溶液为单位，气体的压力为 101.32kPa；

② 酸化硫酸钠溶液，200g 无水硫酸钠，800g 水和 40ml 浓硫酸配成。

表 16-20　某些气体在氯化钠浓溶液中的溶解度[1]

气　体	w_{NaCl}/(%)	a 值					
		5℃	10℃	15℃	20℃	25℃	30℃
氮	11.90	0.010	0.0092	0.0081	0.0066	0.0048	
乙　烯	26.42					0.320	
氢	6.10	0.0184	0.0175	0.0164	0.0153	0.0138	
	15.80			0.00699			
	23.84			0.00595			
二氧化硫	15.80					28.79	
二氧化碳	15.70	1.399	1.205	1.043	0.915	0.816	0.727

续表

气体	w_{NaCl}/(%)	a值					
		5℃	10℃	15℃	20℃	25℃	30℃
	18.70	0.577	0.503	0.442	0.393	0.352	0.319
二氧化氮	25.25					0.172	
氧	26.4	0.0059	0.0056	0.0054	0.0052	0.0050	0.0048
硫化氢	15.8		1.753		1.354		1.138
氯	26.4	0.44	0.40	0.36	0.34	0.30	0.28

① 表中溶解度用本生吸收系数 a 值表示，即单位体积液体在气体分压为 101.32 kPa 时吸收气体的体积(以 0℃和 101.32 kPa 时体积计算)。

二、微尘及除尘法

表 16-21 微尘的种类及粒径

名称	粒径 ϕ/mm	名称	粒径 ϕ/mm
雨滴	5～0.5	云	0.01～0.0001
铸型用砂	3～0.2	混流空气中的微尘	0.01～0.001
肥料	1～0.03	通常大气中的微尘	0.001～0.0001
粉碎石灰石	1～0.03	静止空气中的微尘	<0.0001
浮选精矿	0.5～0.03	氯化铵烟雾	0.002～0.0001
水泥	0.2～0.01	碱蒸气雾	0.005～0.0005
粉煤	0.1～0.001	三氧化硫雾	0.005～0.0005
粉煤燃烧飞灰	0.08～0.001	树脂烟	0.001～0.0001
奶粉	0.1～0.01	油烟	<0.0001
花粉	0.04～0.02	氧化锌烟	<0.0003
雾	<0.03	碳黑	<0.0002
金属精炼微尘	0.01～0.0001	烟草烟	<0.0002
硫酸凝结雾	0.01～0.001	烟	<0.0001
颜料	<0.01		

表 16-22 除尘方法及适用的粒径范围

除尘方法	适用的粒径范围 ϕ/mm	除尘方法	适用的粒径范围 ϕ/mm
脱尘室	>0.1	喷雾旋风集尘器	0.2～0.001
碰撞板，填充塔(干式)	1～0.02	机械清洗器	0.1～0.001
碰撞板，填充塔(湿式)	1～0.005	过滤器	可达 0.0001
普通旋风集尘器	1～0.02	声波集尘器	可达 0.00001
高效率旋风集尘器	0.5～0.005	静电集尘器	可达 0.00001

三、除湿

表 16-23 除湿装置

型式	原理及使用条件	优点	缺点
电气式气体冷却器	在电气式气体冷却器中加用热交换器，将气体冷却后，进行除湿；达约 2℃的饱和水蒸气压除湿。需要电源	维护容易，通过后的样气大多不发生凝缩现象	不能除去处于 0℃以下的水分；在具有爆炸性的气体介质中使用时，则要求防爆型冷却器；价格昂贵
水冷式气体冷却器	气体通过位于冷却水中的取样管而被冷却器除湿 大约 10℃的饱和水蒸气压除湿；需要冷却水	维护容易，能制成高压力的装置	难于除去 10℃以下的水分；通过后的气体处于 10℃以下时，可能发生凝缩现象

续表

型　式	原理及使用条件		优　点	缺　点
脱湿剂瓶	将样气导入脱湿剂中，水分为脱湿剂所吸收		若选择适当脱湿剂，则能达相当低的露点温度进行脱湿	维护困难；需要准备补充用的脱湿剂，不能用于处理大量的水分；对于能与脱湿剂起化学反应的气体成分则不得使用
	脱　湿　剂	通过后气体中的残留水分 ρ_{H_2O}/mg·L^{-1}		
	氯化钙 硅　胶 五氧化二磷 生石灰 氢氧化钾	0.14 0.003 0.00002 0.2 0.003		

四、抽 引 泵

表 16-24　抽引用泵的种类及压力范围

名　称	p/kPa	名　称	p/kPa	名　称	p/kPa
扩　散　泵	<0.0266	活　塞　泵	1.333～53.32	离　心　泵	26.66～101.32
真　空　泵	0～6.666	回　旋　泵	6.666～93.32	振动膜式泵	66.66～101.32

五、气体的纯化及某些吸收剂

表 16-25　用于吸收气体的液态吸收剂[3]

名　称	被吸收的气体①	配　制　方　法
氢氧化钾	二氧化碳(150)，磷化氢(0.1)，硫化氢(190)，二氧化硫(190)，氯及其它酸性气体	30%～35%氢氧化钾水溶液(也可用棒状或颗粒状的固体氢氧化钾作吸收剂)
碘化汞碘化钾溶液	乙炔(20)和炔烃	25gHgI_2和30gKI溶于100ml水中，使用前加KOH碱化
乙酸镉溶液	硫化氢(50)，二氧化硫(90)，砷化氢(40)，磷化氢(0.5)，二氧化碳(0.5)，氧硫化碳(0.2)	80g醋酸镉溶于100ml水中，加入几滴冰醋酸
焦性没食子酸	氧(35)	56g焦性没食子酸溶于100ml水中，加260ml 33%氢氧化钾溶液
三乙酰基-1,2,4-苯三酚	氧(22)	40g三乙酰基苯三酚溶于200ml 38%氢氧化钾溶液
连二亚硫酸钠(保险粉)	氧(7)	将以下两种新配制的溶液混合后使用：(1) 50g $Na_2S_2O_4$溶于250ml水中，(2) 30g NaOH溶于40ml水中
氯化亚铜氨性溶液	一氧化碳(14)	32g氯化亚铜溶于110ml 25%的NH_4Cl溶液中，加入80～100ml 25%的氨水
硫酸亚铜与β-萘酚溶液	一氧化碳(18)	20g氯化亚铜溶于200ml浓硫酸，加入25ml水中，再加25g β-萘酚
亚硒酸	磷化氢(100) 乙　炔(0.8)	80g亚硒酸(H_2SeO_3)溶于100ml水中
硫酸钒试剂	乙烯(60)	1g V_2O_5加热下溶于100g浓硫酸中
溴水	乙烯及烯烃	20% KBr溶液用溴饱和
硫酸	乙烯及烯烃	84%的硫酸

① 被吸收气体后面括弧中的数字表示每1ml吸收液能吸收该气体的体积(V/ml)。

表 16-26 用于吸收气体的固态吸收剂

吸收剂	被吸收成分	不适合的测定对象	吸收剂	被吸收成分	不适合的测定对象
玻璃棉	H_2SO_4,SO_3		褐铁矿	H_2S,HCN	SO_2,H_2O,CO_2,H_2S
活性炭	油、溶剂、蒸气	NH_3、SO_2、CO_2、Cl_2、CnHm	碱石灰	CO_2,SO_2	CO_2,SO_2,Cl_2,H_2O

表 16-27 常压下气体的干燥和纯化

气 体	除 去 组 分	吸 收 剂
氨	H_2O	氧化钙
	CO_2	粒状氢氧化钠
乙 烯	H_2O	粒状氢氧化钾
	PH_3,H_2S	10% Cr_2O_3 的硫酸(1+1)溶液
二氧化氮	H_2O	五氧化二磷
	NO,N_2O	用氧氧化后在－80℃使之冷凝
二氧化硫	H_2O	用硫酸和五氧化二磷依次吸收
二氧化碳	CO	用霍加立特催化剂在100℃下催化氧化(一种 MnO_2 掺和 CuO 的催化剂)
	H_2O	用氯化钙和五氧化二磷依次吸收
一氧化二氮	H_2O	五氧化二磷
	NO	饱和硫酸亚铁溶液
	CO_2,NO_2	粒状氢氧化钾
一氧化碳	CO_2	碱石灰或烧碱石棉剂
	$Fe(CO)_5$ $Ni(CO)_4$	(180～200)℃时用活化铜
不饱和烃	H_2O	氯化钙和五氧化二磷依次吸收
饱和烃	O_2	用氨性 NH_4Cl 溶液泡浸的铜丝束
	不饱和烃	溴水或浓硫酸浸泡的浮石
	H_2O	氯化钙和五氧化二磷
氯	HCl	用水、浓硫酸、氯化钙和五氧化二磷依次吸收

表 16-28 加热加压下气体的纯化

纯 化 名 称	吸收剂和温度范围	通气速度[1]	纯化后气体中杂质的含量(φ/%)	吸收剂的反应条件
除 O_2	通过氢气还原的金属铜,粒度(3～5)mm,(300～350)℃	30～60	≤0.001	用氢气还原氧化铜应在(300～350)℃进行。用于氢气纯化时可不用还原
除 H_2	粒状氧化铜,(300～320)℃	30～60	≤0.001	需在(300～350)℃通空气氧化
除 NO	粒状氧化铜,(300～350)℃	30～50	≤0.001	
除 CO_2	碱石灰,粒度(2～3)mm,室温	15～30	≤0.001	
沸点低于－180℃的气体的干燥与纯化(除去 O_2,N_2,CO,CO_2 及烃类)	用液氮冷却的硅胶,粒度(1～5)mm,气体预先在室温经硅胶干燥预处理	60～80	He 较多 O_2 0.0005 CO,CO_2 0.001 H_2O 0.05mg·L^{-1}	在(200～230)℃真空处理
除去烃类,油分及其他有机物质	活性炭粒(2～4)mm,室温	60～80	≤0.001	100℃真空处理
氦和氢的除氮	金属钾,650℃	30～50	≤0.005	

① 通气速度系指每小时通过待纯化的气体体积与吸收剂体积之比。

表 16-29　混合气体的选择性干燥和纯化

待测成分	介质	除去成分	吸收剂			纯化温度 θ/℃	通气速度①	除去成分的相对含量	吸收容量(对吸收剂质量而言) w/%	吸收剂的反应条件
			名称	组成	粒度 φ/mm					
N_2, H_2, O_2, 惰性气体	氮,空气	H_2O	硅胶		2～5	20～30 40 60	43～59	6×10^{-3} 5×10^{-2} 1×10^{-1}	17～19 6	多次通空气,用无水高氯酸镁和五氧化二磷在(180～200)℃干燥
			硅胶-氯化钙	用25%的$CaCl_2$溶液浸泡过的硅胶	2～3	20	10	1×10^{-1}	49	
			氯化钙 无水高氯酸镁 五氧化二磷	粒状	2～6 2～3 粉末	20～60 20～30 20～35	75～240 65～160	2×10^{-1} 5×10^{-4} 2×10^{-5}	20～60	
NH_3	氮,空气,惰性气体,不饱和烃	H_2O	氢氧化钾 氢氧化钠	粒状 粒状	5～7 5～7		55～65 75～175	2×10^{-3} 1×10^{-1}		
CO, CO_2, 饱和烃类	空气烃类	H_2O	硅胶-氯化钙 氯化钙 高氯酸镁		2～3 2～6 2～3	20 20～60 20～30	10 75～240 65～160	1×10^{-1} 2×10^{-1} 5×10^{-4}	49 20～60	
不饱和烃类	空气惰性气体	H_2O	硅胶-氯化钙 氯化钙	粒状	2～3 2～6	20 20～60	10 75～240	10^{-1} 2×10^{-1}	49	
惰性气体, CO_2,烃类	空气或任何一种被测气体	NH_3	库帕拉米特	一种浸过硫酸铜的粘上浮石及活性炭的混合物	2～3	20～30	13～15			
N_2, H_2, 饱和烃	空气	H_2S			2～3	20～30		一般方法检查不出	7.0	
空气, H_2, 饱和烃, CO	被测气体中的任何一种	CO_2	碱石灰	CaO(96%) NaOH(4%)	1.5～5	20～25		1.1	25～30	
			烧碱石棉剂						可达 20	
H_2, 空气, 饱和脂肪族烃, CO	氮,空气	氧化氮 (NO, NO_2)	浸过高锰酸钾的碱石灰			20～40	120	4×10^{-6}		
CO_2 及其他酸性气体	氮,空气,烃类	SO_2	(1～2)%的氯酸钾溶液							
空气, H_2, 饱和烃及 CO	氮,空气	SO_2	氧化钙		4～8					

① 同表 16-28。

第四节　气体的检测方法

一、气体检测试纸

表 16-30　气体检测试纸

序号	检测气体	试　纸	显　色	试纸制备方法
1	砷化氢	氯化汞试纸	黄　色	25g $HgCl_2$ 溶于 1L 水中，滤纸用该溶液浸渍后晾干
2	CO	氯化钯试纸	黑　色	滤纸先用 0.2% $PdCl_2$ 溶液浸渍，晾干后再用 5%乙酸浸渍，晾干
3	卤素	溴化钾荧光素试纸	红　色	滤纸用 0.2g 荧光素，30g KBr，2g KOH，2g Na_2CO_3 配成 100ml 的溶液浸渍晾干
		碘化钾淀粉试纸	褐　色	滤纸用新配制的淀粉溶液与 1mol · L^{-1} KI 溶液的混合液浸渍，晾干
4	NO_2，O_3，HClO，H_2O_2	邻甲苯胺试纸	橙　色	滤纸用 0.1g 邻甲苯胺的 10%硫酸溶液浸渍，晾干
5	NO，NO_2，SO_2	碘酸钾淀粉试纸	蓝　色	滤纸用 1.07g KIO_3 的 0.025mol · L^{-1}硫酸溶液 100ml 与等量淀粉溶液混合后的溶液浸渍，晾干
6	硫化氢	乙酸铅试纸	黑　色	滤纸用 10%的乙酸铅溶液浸渍，晾干
7	氰化氢	乙酸联苯胺试纸	蓝　色	2.86g 乙酸铜溶于 1L 水中，加饱和乙酸联苯胺溶液 425ml，水 525ml，用来浸渍滤纸，晾干
8	氨	奈氏试纸	褐　色	溶解 11.5g HgI_2 及 KI10g 于适量水中(切勿加水过多)后，再稀至 50ml，静置后，取其清液用来浸渍滤纸，晾干
9	酸性气体	蓝色石蕊试纸	红　色	(市售)
10	碱性气体	红色石蕊试纸	蓝　色	(市售)
11	CO_2	蓝色淀粉试纸	退　色	滤纸用蓝色碘淀粉溶液(KI-淀粉溶液加 0.01mol · L^{-1}碘溶液使成蓝色)浸渍后，晾干
12	光气	哈里逊(Harrison)试纸	橙红色	对二甲氨基苯甲醛和二苯胺各 1g，分别溶于 10ml 四氯化碳中，然后混合用来浸渍滤纸，晾干
13	乙　炔	氯化亚铜络合物试纸	红棕色	$CuCl_2$ 与 NH_4Cl 各 3g，盐酸羟胺 5g，溶于 88ml 水中，取 9ml 此溶液与 1.5ml 氨性硝酸银溶液混合，用该溶液浸渍滤纸后晾干
14	硝基三氯甲烷	二甲苯胺试纸	褐　色	*N*,*N*-二甲苯胺 10g 溶于 56g 四氯化碳中(临用时配制)，滤纸用该溶液浸渍后，晾干
15	芥子气	氯化金试纸	红棕色	滤纸用 1g $AuCl_3$ 溶于 9ml 水的溶液浸渍晾干
16	芥子气，α-羟基乙硫醇	碘化铂试纸	退　色	0.256g 碘化钠与 0.05g 氯铂酸溶于 30ml 水中，用于浸渍滤纸后，晾干
17	甲醛，乙醛	息夫(Schiff)试纸	紫　色	品红盐酸盐 0.2g 溶于 200ml 水中，加入 15ml H_2SO_3，配成无色溶液

二、检　气　管

检气管法是测定低浓度气体的方法之一。它是根据待测气体通过检气管时造成的颜色变化来测定。检气管中装有检测气体用的指示胶，两端用棉花固定。当某种气体与指示胶发生反应，就有锐敏的颜色变化。根据指示胶变色柱长度或根据指示胶颜色变化的程度来确定被测气体的含量。前者称比长法，一般在检气管上刻有浓度标尺；后者称比色法，通常附有标准色阶。用检气管测定某种气体时，应严格按规定操作，力求准确。检气管具有测定快速，使用方便的特点，可在作业现场或野外进行测定，尤其适用于劳动环境中有害气体的测定，易燃烧、易爆炸气体危险性的判断及测定气体中的微量杂质。本节在表 16-31～表 16-32 列举各种气体的检气

管，并于表 16-33 对某些检气管的指示胶与被检气体反应的化学原理予以说明。

表 16-31　国产检气管[4]

检测管名称	型号	灵敏度/%	测定范围 θ/%	反应前后颜色变化	使用温度 θ/℃	有效期 t/a
CO	一型	0.0005	0.0005～0.015	白色→棕色	15～35	2
CO	二型	0.001	0.001～0.05	白色→棕色	15～35	2
CO	三型	0.01	0.01～0.5	白色→棕色	15～35	2
CO	四型	0.5	0.5～2.0	白色→褐棕色	15～35	2
CO_2	A 型	0.05	0.05～2.5	蓝色→白色	不受温度影响	3
CO_2	B 型	0.5	0.5～15	蓝色→白色	不受温度影响	3
H_2S	69-型	0.0001	0.0001～0.015	白色→褐色	不受温度影响	1
O_2	74-型	1	1～21	白色→茶色	15℃以上使用	3
NO_2	79-型	0.0001	0.0001～0.015	白色→绿色	—	
NH_3	83-型	0.0001	0.0001～0.016	桔色→褐色	50℃以下使用	1

表 16-32　国外某些检气管

型号	被测物质	测定范围①/ ml·m⁻³		指示粉颜色		采样		有效期/月
		最低	最高	原色	呈色	V/ml	t/min	
105A	氨(高浓度)	1%	25%	桃红	紫蓝	100	3	无限期
105B	氨(低浓度)	20	700	桃红	苍黄	100	3	12
140	砷化氢	5	160	白	暗褐	100	3	24
114	溴	1	50	白	橙	100	3	12
126A	CO_2(高浓度)	0.1%	2.6%	蓝紫	苍桃红	100	5	24
126B	CO_2(低浓度)	300 100	7000 1500	蓝紫	苍桃红	100 300	5 15	24
141	C_2S	10	200	蓝紫	白	100	5	12
100	(比长)CO	20	1000	黄	暗褐	100	3	12
106A	(比色)	600	6000	苍黄	绿→蓝		5(s)	36
147	CCl_4	5	300	黄	蓝	100	3	3
	氯	1	40	白	深红 橙色	100	3	12
116	二氧化氯	1	40	白	橙	100	3	12
167	硒化氢	10 1	600 100	苍黄	暗褐	100 500	3 15	8
120A	H_2S(高浓度)	0.01%	0.17%	白	黑	100	3	36
120B	H_2S(低浓度)	5	160	白	褐	100	3	18
120C	H_2S(有 SO_2 存在)	0.005%	0.16%	苍黄	暗蓝	100	3	36
120H	H_2S(极高浓度)	0.02%	0.30%	白	黑	100	3	36
142	汞	0.1mg·m⁻³	2.0mg·m⁻³	灰	苍橙	500	5	12
117	N_2O	1	1000	白	橙	100	3	12
121C	H_3P(高浓度)	50	700	白	暗黄	100	3	24
121D	H_3P(低浓度)	10 2	160 30	苍黄	暗紫	100 500	3 5	6
103A	SO_2(高浓度)	0.1%	4.0%	黄	亮蓝	100	3	无限期
103B	SO_2(中浓度)	0.02%	0.30%	白	橙	100	3	36
103C	SO_2(低浓度)	5	300	蓝紫	白	100	3	12
103D	SO_2	1	80	蓝紫	白	100	3	12
133	乙醛	0.004%	1.6%	黄	桃红	100	3	3
102A	丙酮	0.05%	5.0%	黄橙	暗褐	100	3	无限期
101	乙炔	50	1000	苍黄	褐蓝	100	3	36

续表

型号	被测物质	测定范围[①]/ mol·m^{-3}		指示粉颜色		采样		有效期/月
		最低	最高	原色	呈色	V/ml	t/min	
136	丙烯醛	0.005%	2.5%	黄	桃红	100	3	3
128A	丙烯腈(高浓度)	0.10%	0.5%	橙	暗绿	100	3	无限期
128B	丙烯腈(低浓度)	10	500	橙	褐	100	3	无限期
178A	苯	10	310	白	深红褐	100	3	2
152	氯仿	75	600	白	深红橙	100	3	3
115	环己烷	0.01%	0.6%	暗褐橙	暗绿	100	3	无限期
107	乙醚	0.04%	1.4%	橙	暗绿	100	3	无限期
111	乙酸乙酯	0.01%	5.0%	橙	暗褐绿	100	3	无限期
104A	乙醇	0.04%	5.0%	深黄橙	蓝绿	100	3	无限期
108B	乙烯	0.5 0.1	100 20	黄	蓝	100 500	3 15	36
122	环氧乙烷	0.01%	3.5%	深黄橙	深褐绿	100	3	无限期
171	甲醛	1	35	白	深褐橙	300	3	36
113	正己烷	0.01%	0.6	深褐橙	暗绿	100	3	无限期
153	乙酸异丁酯	0.01%	1.4%	橙	深褐绿	100	3	无限期
150	异丙醇	0.01%	2.0%	橙	深褐绿	100	3	无限期
119	甲醇	0.01%	6.0%	深黄橙	深褐绿	100	3	无限期
157	溴代甲烷	10	500	白	橙	100	3	8
160	三氯乙烷	50	800	白	深红橙	100	3	6
139B	丁酮(低浓度)	0.01%	1.4%	橙	深褐绿	100	3	无限期
129	四羰基镍	20	700	苍黄	暗紫	100	3	6
135	四氯乙烯	10	400	白	深红褐	100	3	10
146	光气	0.1 0.05	50 10	白	深红褐	100 500	3 15	8
158	苯乙烯	1	300	白	黄	100	3	36
124	甲苯		1000	白	褐	100	3	2
134	三氯乙烯	10	400	白	橙	100	3	12
132	氯乙烯	0.05%	1.0%	深褐橙	深褐绿	100	3	无限期
143	二甲苯	50	5000	白	深红褐	100	3	2

① 测定范围的单位除注明者外，均为“ml·m^{-3}”。

表 16-33 检气管应用的变色反应

序号	被测物质	变色反应
1	甲基硫醇	$2CH_3SH+PdSO_4 \longrightarrow (CH_3S)_2Pd+H_2SO_4$
2	乙基硫醇	$2C_2H_5SH+PdSO_4 \longrightarrow (C_2H_5S)_2Pd+H_2SO_4$
3	丁基硫醇	$(CH_3)_3CSH+HgCl_2 \longrightarrow (CH_3)_3CS \cdot HgCl+HCl$
		$HCl+$碱$\xrightarrow{\text{指示剂}}$盐$+H_2O$
4	乙酸	$CH_3COOH+NaOH \xrightarrow{\text{指示剂}} CH_3COONa+H_2O$
5	甲醛	$HCHO+C_6H_4(CH_3)_2+H_2S_2O_7 \longrightarrow$缩合物
6	乙醛	$3CH_3CHO+(NH_2OH)_3 \cdot H_3PO_4 \longrightarrow H_3PO_4$
		H_3PO_4+碱$\longrightarrow$磷酸盐$+H_2O$
		$CH_3CHO+Cr^{6+} \xrightarrow{H_2SO_4} Cr^{3+}+CH_3COOH$
7	丙烯醛	$3CH_2=CHCHO+(NH_2OH)_3 \cdot H_3PO_4 \longrightarrow H_3PO_4$
		H_3PO_4+碱$\longrightarrow$磷酸盐$+H_2O$
8	丙烷	$C_3H_8+Cr^{6+}+H_2SO_4 \longrightarrow Cr^{3+}$
9	丙烯	$C_3H_6+Cr^{6+}+H_2SO_4 \longrightarrow Cr^{3+}$
10	汽油	$C_nH_m+Cr^{6+}+H_2SO_4 \longrightarrow Cr^{3+}$

续表

序号	被测物质	变色反应
11	己烷	$C_6H_{14}+Cr^{6+}+H_2SO_4 \longrightarrow Cr^{3+}$
12	丁烷	$C_4H_{10}+Cr^{6+}+H_2SO_4 \longrightarrow Cr^{3+}$
13	甲醇	$CH_3OH+Cr^{6+}+H_2SO_4 \longrightarrow Cr^{3+}$
14	异丙醇	$(CH_3)_2CHOH+Cr^{6+}+H_2SO_4 \longrightarrow Cr^{3+}$
15	苯	$C_6H_6+I_2O_5+H_2S_2O_7 \longrightarrow I_2$ $2C_6H_6+HCHO \longrightarrow C_6H_5—CH_2—C_6H_5+H_2O$ $C_6H_5—CH_2—C_6H_5 + 2H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_5COC_6H_5 + 3H_2O+2SO_2$
16	甲苯	$C_6H_5CH_3+I_2O_5+H_2SO_4 \longrightarrow I_2$
17	二甲苯	$C_6H_4(CH_3)_2+I_2O_5+H_2SO_4 \longrightarrow I_2$
18	苯乙烯	$C_6H_5CH:CH \xrightarrow{H_2S_2O_7}$ 缩合物
19	氯苯	$C_6H_5Cl+I_2O_5+H_2S_2O_7 \longrightarrow I_3$
20	二氯苯	$C_6H_4Cl_7+I_2O_5+H_2S_2O_7 \longrightarrow I_2$
21	偏二氯乙烯	$CH_2:CCl_2+K_2Cr_2O_7+H_2SO_4 \longrightarrow HCl$ $HCl+$(B、A、D、A)$\longrightarrow$生成物
22	氯乙烯	$CH_2:CHCl+Cr^{6+}+H_2SO_4 \longrightarrow Cr^{3+}$
23	三氯乙烯	$CHCl:CCl_2+PbO_2+H_2SO_4 \longrightarrow HCl$ $HCl+$(B、A、D、A)$\longrightarrow$生成物
24	二氯乙烯	$CHCl:CHCl+PbO_2+H_2SO_4 \longrightarrow HCl$ $HCl+$(B、A、D、A)$\longrightarrow$生成物
25	四氯乙烯	$CCl_2:CCl_2+PbO_2+H_2SO_4 \longrightarrow HCl$ $HCl+$(B、A、D、A)$\longrightarrow$生成物
26	四氯化碳	$CCl_4+I_2O_5+H_2S_2O_7 \longrightarrow COCl_2$ $COCl_2+(CH_3)_2NC_6H_4CHO \longrightarrow (CH_3)_2NC_6H_4CHCl_2+CO_2$ $(CH_3)_2NC_6H_4CHCl_2+(C_6H_5)_2NH \longrightarrow$黄色生成物
27	二氯甲烷	$CH_2Cl_2+I_2O_5+H_2S_2O_7 \longrightarrow Cl_2$ $Cl_2+C_{14}H_{16}N_2 \longrightarrow C_{14}H_{16}N_2O+HCl$
28	氯仿	$CHCl_3+I_2O_5+H_2S_2O_7 \longrightarrow Cl_2$ $Cl_2+C_{14}H_{16}N_2 \longrightarrow C_{14}H_{14}N_2Cl_2$
29	三氯乙烷	$CH_3CCl_3+I_2O_5+H_2S_2O_7 \longrightarrow Cl_2$ $Cl_2+C_{14}H_{16}N_2 \longrightarrow C_{14}H_{14}N_2Cl_2$
30	溴甲烷	$CH_3Br+I_2O_5+H_2S_2O_7 \longrightarrow Br_2$ $Br_2+C_{14}H_{16}N_2 \longrightarrow C_{14}H_{14}N_2Br_2$
31	乙酸乙酯	$CH_3COOC_2H_5+Cr^{6+}+H_2SO_4 \longrightarrow Cr^{3+}$
32	乙酸丁酯	$CH_3COOC_4H_9+Cr^{6+}+H_2SO_4 \longrightarrow Cr^{3+}$
33	乙酸乙烯	$CH_3COOCH:CH_2+C_6H_3(CH_3)_3+H_2S_2O_7 \longrightarrow$缩合物
34	丙酮	$(CH_3)_2CO+Cr^{3+}+H_2SO_4 \longrightarrow Cr^{3+}$
35	甲乙酮	$CH_3COC_2H_5+Cr^{6+}+H_2SO_4 \longrightarrow Cr^{3+}$
36	甲基异丁基酮	$CH_3COCH_2CH(CH_3)_2+Cr^{6+}+H_2SO_4 \longrightarrow Cr^{3+}$
37	乙醚	$(C_2H_5)_2O+Cr^{6+}+H_2SO_4 \longrightarrow Cr^{3+}$
38	环氧乙烷	$C_2H_4O+Cr^{6+}+H_2SO_4 \longrightarrow Cr^{3+}$
39	乙炔	$C_2H_2+I_2O_5+H_2S_2O_7 \longrightarrow I_2$
40	乙烯	$C_2H_4+(NH_4)_2MoO_4+PdSO_4 \longrightarrow Mo_3O_6$
41	丁二烯	$CH_2:CH,CH:CH_2+(NH_4)_2MoO_4+PdSO_4 \longrightarrow$白色生成物
42	胺	$2R \cdot NH_2+H_2SO_4 \longrightarrow (R \cdot NH_3)_2SO_4$
43	苯胺	$C_6H_5NH_2+Cr^{6+} \longrightarrow Cr^{3+}$

续表

序号	被测物质	变 色 反 应
44	吡啶	$C_5H_5N+H_2SO_4 \longrightarrow C_5H_5NH_2SO_4$
45	二甲基甲酰胺	$HCON(CH_3)_2+NaOH \longrightarrow R \cdot NH_2$ $2R \cdot NH_2+H_2SO_4 \longrightarrow (R \cdot NH_3)_2SO_4$
46	二甲基乙酰胺	$CH_3CON(CH_3)_2+NaOH \longrightarrow R \cdot NH_2$ $2R \cdot NH_2+H_2SO_4 \longrightarrow (R \cdot NH_3)_2SO_4$
47	丙烯腈	$CH_2:CHCN+CrO_3+H_2SO_4 \longrightarrow HCN$ $2HCN+HgCl_2 \longrightarrow 2HCl+Hg(CN)_2$ $HCl+$碱$\longrightarrow$盐$+H_2O$
48	丁腈	$CH_3(CH_2)_2CN+CrO_3+H_2SO_4 \longrightarrow HCN+Cr_2(SO_4)_3$ $2HCN+HgCl_2 \longrightarrow 2HCl+Hg(CN)_2$
49	硫	$S+H_2SO_4 \longrightarrow H_2S$ $H_2S+Pb(CH_3COO)_2 \longrightarrow PbS+2CH_3COOH$
50	磷化氢	$2PH_3+6HgCl_2+3H_2O \longrightarrow Hg_3P_2 \cdot 3HgCl_2 \cdot 3H_2O+6HCl$
51	一氧化氮	$NO+CrO_3+H_2SO_4 \longrightarrow NO_2$ $NO_2+C_{16}H_{14}N_2 \longrightarrow C_{14}H_{14}N_2O$
52	氧	$O_2+4TiCl_3+6H_2O \longrightarrow 4TiO_2+12HCl$
53	汞	$Hg+2Cu_2I_2 \longrightarrow Cu_2[HgI_4]+2Cu$
54	甲醛	$3HCHO+(NH_2OH)_3 \cdot H_3PO_4 \longrightarrow H_3PO_4$ H_3PO_4+碱$\longrightarrow$磷酸盐$+H_2O$
55	酚	$C_6H_5OH+Ce(NO_3)_6^{2-} \longrightarrow C_6H_5OCe(NO_3)_5N$
56	甲酚	$C_6H_4(CH_3)(OH)+Ce(NO_3)_6^{2-} \longrightarrow C_6H_4(CH_3)OCe(NO_3)_5^{2-}$
57	丁醇	$CH_3(CH_2)_2CH_2OH+Cr^{6+}+H_2SO_4 \longrightarrow Cr^{3+}$
58	异丁醇	$(CH_3)_2CHCH_2OH+Cr^{6+}+H_2SO_4 \longrightarrow Cr^{3+}$
59	环己酮	$C_6H_{10}O+O_2N-C_6H_3(NO_2)-HNNH_2 \longrightarrow$ $C_6H_{10}C=NNH-C_6H_3(NO_2)_2$
60	肼	$N_2H_4+H_2SO_4 \longrightarrow (NH_3)_2SO_4$
61	乙二醇	$C_2H_6O_2+NaIO_4 \longrightarrow 2HCHO+NaIO_3+H_2O$ $3HCHO+(NH_2OH)_3 \cdot H_3PO_4 \longrightarrow 3CH_2NOH+H_3PO_4+3H_2O$
62	氢	$H_2+K_2Pd(SO_3)_2 \longrightarrow Pd+K_2SO_3+H_2SO_3$
63	羰基硫	$COS+I_2O_5 \xrightarrow{H_2S_2O_7} SO_2+CO_2$ $SO_2+BaCl_2+H_2O \longrightarrow BaSO_3+2HCl$ $HCl+$碱$\xrightarrow{\text{指示剂}}$盐$+H_2O$
64	羰基镍	$Ni(CO)_4+$金化物$\longrightarrow$络金物
65	臭氧	$2O_3+C_{16}H_{10}N_2O_2 \longrightarrow 2C_8H_5NO_2+2O_2$
66	氟化氢	$HF+$碱$\xrightarrow{\text{指示剂}}$氟化物$+H_2O$
67	光气	$COCl_2+2NO_2 \cdot C_6H_4CH_2 \cdot C_6H_4N+NaOH \longrightarrow$染料(红)
68	硝酸	HNO_3+碱$\xrightarrow{\text{指示剂}}$盐$+H_2O$
69	盐酸	$HCl+$碱$\xrightarrow{\text{指示剂}}$盐$+H_2O$
70	二硫化碳	$CS_2+CrO_3+H_2SO_4 \longrightarrow SO_2+CO_2$ $SO_2+BaCl_2+H_2O \longrightarrow BaSO_3+2HCl$ $HCl+$碱$\xrightarrow{\text{指示剂}}$盐$+H_2O$
71	氰化氢	$2HCN+HgCl_2 \longrightarrow Hg(CN)_2+2HCl$

续表

序号	被测物质	变色反应
71	氰化氢	$HCl+碱 \longrightarrow 盐+H_2O$ $HCN+K_2Pd(SO_3)_2 \longrightarrow$ 白色生成物
72	二氧化氮	$NO_2+C_{14}H_{16}N_2 \longrightarrow C_{14}H_{14}N_2O$
	氯	$Cl_2+C_{14}H_{16}N_2 \longrightarrow C_{14}H_{14}N_2Cl_2$
	水蒸气	$Mg(ClO_4)_2+H_2O \longrightarrow Mg(ClO_4)_2 \cdot H_2O$
73	二氧化硫	$SO_2+BaCl_2+H_2O \longrightarrow BaSO_3+2HCl$ $HCl+碱 \longrightarrow 盐+H_2O$
74	硫化氢	$H_2S+Pb(CH_3COO)_2 \longrightarrow PbS+2CH_3COOH$ $H_2S+CuSO_4 \longrightarrow CuS+H_2SO_4$
75	氨	$NH_3+H_3SO_4 \xrightarrow{指示剂} (NH_4)_2SO_4$ $NH_3+H_3PO_4 \xrightarrow{指示剂} (NH_4)_3PO_4$
76	二氧化碳	$CO_2+N_2H_4 \longrightarrow NH_2 \cdot NH \cdot COOH$ $CO_2+2KOH \xrightarrow{指示剂} K_2CO_3+H_2O$
77	一氧化碳	$CO+K_2Pd(SO_3)_2 \longrightarrow Pd+CO_2+SO_2+K_2SO_3$ $CO+I_2O_5+H_2S_2O_7 \longrightarrow I_2+5CO_2$

三、气体容量法(奥氏分析)

分析气体中的被测组分或者用某种吸收剂直接吸收,或者通过化学反应,燃烧,爆炸等方式使其形成能被某种吸收剂吸收的化合物而除去,根据气体体积的缩减,计算被测组分的含量,此法通常称为气体容量法。本节表 16-34 概述气体容量法测定某些气体所用的吸收剂及其性质和计算方法。表 16-35 和表 16-36 是用于配制燃烧混合物和爆炸混合物时的组成。

表 16-34 气体容量法[2]

被吸收气体	吸收剂	附注
二氧化碳及其他酸性气体(如二氧化硫、氯化氢、硫化氢等)	20%氢氧化钾水溶液	氢氧化钠由于生成溶解度较小的碳酸钠而不甚适宜;大多数酸性气体由于在水或水封闭液中有较大溶解度而使结果不很正确
氧	碱性焦性没食子酸溶液(39g KOH 溶于 50ml 水中,冷却后与 27.5g 焦性没食子酸溶于 50ml 水的溶液混合,需在氮气保护下操作,再用 20ml 水冲洗管子)	
	二氯化铬溶液(900ml 饱和三氯化铬溶液加 90ml 浓盐酸),用锌汞齐还原 48h	吸收慢
	连二亚硫酸钠溶液[50g $Na_2S_2O_4$ 溶于 250ml 水,加 40ml 氢氧化钠溶液(500g NaOH 加 700ml 水)]	吸收快,不逸出一氧化碳
	磷(磷棒置于水中)	吸收容量大,不与不饱和化合物及其他化合物作用;避光保存,有着火燃烧危险
	氧吸收剂 (Burrell)	吸收容量比焦性没食子酸小,但吸收快,一氧化碳不会逸出,酸性气体要除净
	连二亚硫酸钠-蒽醌-β-磺酸钠溶液(16g $Na_2S_2O_4$,6.6g NaOH,2g 蒽醌-β-磺酸钠溶于 100ml)	溶液失效时变成褐色

续表

被吸收气体	吸收剂	附注
一氧化碳	氯化铜氨性溶液（17.4g $CuCl_2$，88ml 浓氨水 67ml 水）	氧有干扰（该试剂也可用于氧的测定），在溶液中放入铜丝束使溶液保持红色，残余气体需通过酸或酸化盐水以除去逸出之氨
	氯化亚铜酸性溶液（400g Cu_2Cl_2，1800ml 盐酸（密度 1.18），400ml 水）	氧有干扰，残余气体需通过氢氧化钾溶液以除去氯化氢气体
	硫酸亚铜-β-萘酚溶液〔20g Cu_2O，200ml 硫酸（比重 1.184）25ml 水，25g β-萘酚〕	吸收速度比酸性氯化亚铜溶液慢，氧及不饱和化合物有干扰
氢	氧化铜加热至 300℃	该方法是有碳氢化合物存在时较好的方法，不饱和的化合物有干扰，温度高于 300℃ 时，会引起不饱和化合物燃烧
	钯（1g 氯化钯溶于 100ml 水中，加入石棉纤维至大部分溶液被吸收，煮沸 10min 再加入由 5g 甲酸钠和 10g 氢氧化钠配成的溶液 50ml 煮沸 20min 过滤，洗涤，于 100℃干燥）	试样与氧或空气混合后，通过加热到 100℃的钯石棉，更高温度可能引起饱和化合物的氧化，某些杂质气体可致使催化剂失效
	燃烧爆炸法（爆炸混合物的制备参见表 16-36）	在没有碳氢化合物时能得到最好结果，若只有氢，氢的体积是总缩减体积的 2/3
	慢燃烧，催化或通过灼热的金属网（燃烧混合物的组成参见表 16-37）	在没有碳氢化合物时能得到最好结果，若只有氢，氢的体积是总缩减体积的 2/3
乙炔	氰化汞溶液〔132g 氢氧化钾溶于 1000ml 水，加入 200g $Hg(CN)_2$〕	预先除去酸性气体
	碘汞化钾溶液〔100ml 50%氢氧化钾溶液，25g HgI_2，30g KI，100ml 水〕	吸收容量小，要经常更换
不饱和化合物（乙烯除外）	87%硫酸	大量丁二烯存在时，饱和化合物略有溶解
不饱和化合物总量（包括乙烯）	15%发烟硫酸（15%SO_3）	长时间接触时，与异丁烷和高饱和化合物要起化学反应
	溴	因饱和化合物要吸收，不甚可靠
	酸化的硫酸汞溶液〔228g$HgSO_4$，690ml 22% H_2SO_4，480g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$〕	使用前预先向溶液通氮 2h
	酸化的硝酸汞溶液〔600g $NaNO_3$，800ml 水，100g $Hg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$，133ml 17mol・$L^{-1}HNO_3$〕	不吸收饱和化合物，吸收容量小，沉淀要堵塞管道
	硝酸银-硝酸汞溶液〔200gKNO_3，100g $AgNO_3$，100g $Hg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$，856ml 水，25ml 17mol・$L^{-1}HNO_3$〕	不吸收饱和化合物，氢和一氧化碳有干扰
异丁烯	60%或 65%硫酸	样气中其他不饱和化合物的溶解度要校正
饱和化合物	爆炸法，而后测定缩减体积和生成的二氧化碳。爆炸混合物组成参见表 7-46 慢燃烧法， 燃烧混合物组成参见表 7-47	预先需将氢除去

计算：

$$组分的含量(\varphi/\%)=\frac{被吸收气体的体积}{试样原始体积}\cdot 100\%$$

$$H_2\,含量(\varphi/\%)(氧化铜法)=\frac{缩减的体积}{试样原始体积}\cdot 100\%$$

燃烧法中的计算：

若不存在 H_2，并且饱和化合物只是 CH_4

CH_4 的体积$=\dfrac{\text{缩减的体积}+\text{生成 }CO_2\text{ 的体积}}{3}=$生成 CO_2 的体积

若不存在 H_2，并且饱和化合物只是 C_2H_6

C_2H_6 的体积$=\dfrac{\text{生成 }CO_2\text{ 的体积}}{2}$

存在的烷烃的体积：

烷烃的体积$=\dfrac{(2\times\text{缩减的体积})-(\text{生成 }CO_2\text{ 的体积})}{3}$

若存在的烷烃为 C_nH_{2n+2}，则

$n=\dfrac{CO_2\text{ 的体积}}{\text{求得的烷烃体积}}$

若只有 CH_4 和 C_2H_6 存在时

C_2H_6 的体积$=\dfrac{(2\times\text{生成 }CO_2\text{ 的体积})-\text{缩减体积}}{1.5}$

CH_4 的体积$=$生成 CO_2 的总体积$-(2\times C_2H_6$ 的体积$)$

表 16-35　爆炸混合物的组成

试样中的摩尔比		爆炸混合物的组成		试样中的摩尔比		爆炸混合物的组成	
CH_4	H_2	CH_2-H_2 混合物	氧-空气混合物①	CH_4	H_2	CH_4-H_2 混合物	氧-空气混合物①
4	0	8	92	2	2	10	90
3	1	9	91	1	3	11	89
				0	4	12～14	88～86

① 氧-空气混合物由 50%氧和 50%的空气组成。

表 16-36　燃烧混合物的组成

气　体	1ml 气体氧化所需的 V/ml①		气　体	1ml 气体氧化所需的 V/ml①	
	氧	空　气		氧	空　气
一氧化碳	0.5	2.39	丙　烷	5.0	23.89
氧	0.5	2.39	丁　烷	6.5	31.06
甲　烷	2.0	9.56	戊　烷	8.0	38.22
乙　烷	3.5	16.72			

① 这一体积不包括使用中需要过量的(15～20)%的氧。对于未列入表中的分子式为 C_mH_n 的烃类，氧化 1ml 该化合物所需的氧气或空气可按$(m+1/4n)$氧气或 $4.778(m+1/4n)$空气计算。并在计算基础上增加(15～20)%的过量体积。

四、气体分析器

表 16-37　气体分析器

名称（生产厂）	型号	测量范围和精度	主要用途
电化学式分析器			
(1) 电导式			
微量 CO、CO_2 分析仪	DD-1	(5～200)ml·m^{-3}，±10%	测定合成氨生产流程中氨氢混合气体中 CO，CO_2 的含量
（唐山玻璃仪器厂）	DD-1/T	(5～200)ml·m^{-3}，±10%	
（南京分析仪器一厂）	DD-10	(0～100)ml·m^{-3}，±10%	
(2) 电位式			
溶解氧分析仪	SJG-203	(0～10)mg·L^{-1}，≤5%	用于环保等部门监测水质
（上海第二分析仪器厂）			

续表

名称(生产厂)	型号	测量范围和精度	主要用途
微量氧分析器(便携式) (南京分析仪器厂)	DH-3A	(0~10),(0~50)ml·m^{-3},±10%	用于化工、电子、空气、石油、冶炼等部门测量气体中微量氧的含量
微量氧分析器 (南京分析仪器厂)	DH-2	(0~10),(0~100)ml·m^{-3},±10% (0~20),(0~100)ml·m^{-3},±10% (0~50),(0~100)ml·m^{-3},±10%	用于化工、电子、空气、石油、冶炼等部门测量气体中微量氧的含量
(四川仪表九厂)	DH-01 DH-01A DH-01B	(0~50),(0~200)ml·m^{-3},±10% (0~20),(0~100)ml·m^{-3},±10% (0~10),(0~50)ml·m^{-3},±10%	用于化工、电子、空气、石油、冶炼等部门测量气体中微量氧的含量
氧化锆分析仪			
(沈阳分析仪器厂)	DWY-202	(0.5~10)%O_2,±5%	用于锅炉烟气中含氧量测定
(南京分析仪器厂)	DH-6	(0~10)%O_2,(0~20)%O_2,±5%	用于锅炉烟气中含氧量测定
(3) 电解式			
大气 SO_2 监测仪	KZL-SO_2	(0~0.5),(0~2),(0~4)mg·m^{-3} 最小检测量:0.02mg·m^{-3}	可自动连续监测大气中 SO_2 的浓度
大气 NO_x 监测仪 (天津第三分析仪器厂)	KZL-NO_x	(0~0.5),(0~2),(0~4)mg·m^{-3} 最小检测量:0.02mg·m^{-3}	
二氧化硫分析仪 (南京分析仪器厂)	JP-001 JP-001A JP-001B JP-001C	(0~15)%SO_2,±5% (0~0.5)%SO_2,±10% (0~2)%SO_2,±10% (0~8)%SO_2,±10%	用于连续测量硫酸,冶炼烟气及其他化学工业气体中 SO_2 含量
热化学式分析仪器			
(1) 热导式			
氢分析器 (北京分析仪器厂)	QRD-110²	(0~5)%,(0~10)%,(0~20)%,(20~60)%,(40~80)%,(80~100)%,(90~100)%H_2±2.5%	连续自动分析合成氨,石油化工生产流程气体中氢的含量
氨分析器 (保定市仪表厂)	RD-02	(0~10)%,(0~15)%,(0~25)%±5%	连续自动分析指示氮肥合成塔进出口气中氨的含量
氩分析器 (南京分析仪器厂)	RD-015 RD-015A	(0~15)%Ar,±5% (80~100)%Ar,±5%	连续自动分析指示和记录制氩装置流程气中氩的含量
二氧化碳分析器 (南京分析仪器厂)	RD-002	(0~20)%CO_2,±2.5% (0~40)%CO_2,±2.5%	连续自动分析,指示和记录锅炉烟道气等气体中 CO_2 的含量
(2) 热化学式			
可燃气体检测报警器 (南京分析仪器厂)	RH-31	(0~100)%(爆炸下限)	检测环境空气中可燃气体和可燃蒸气的含量,从而判别可能发生火灾及爆炸的危险程度
磁式分析仪器			
热磁式氧分析仪 (北京分析仪器厂)	CD-001B CD-001C CD-001D CD-001E CD-001F	(0~1)%O_2,±10% (0~2.5)%O_2,±5%, (0~5)%O_2,±5% (0~10)%O_2,±2.5% (0~21)%O_2,±2.5%	连续自动分析化工、石油、化肥、冶金和电力等工业流程混合气体中的氧含量
光学式分析仪器			
(1) 红外吸收式			
红外线气体分析仪 (常量)	QGS-04	测量对象:CO、CO_2,CH_4,NH_3	连续自动分析、指示和记录混合气体中某一种组分的含量

续表

名称（生产厂）	型号	测量范围和精度	主要用途
（北京分析仪器厂）		测量范围：(0～100)% 精度：±3%	
红外线气体分仪 （微量） （佛山分析仪器厂）	FQ-W	CO：(0～100)，(0～3000)ml・m^{-3} CO_2：(0～50)，(0～3000)ml・m^{-3} 精度：±3%	
(2) 紫外吸收式			
测汞仪 （江苏金坊分析仪器厂）	CG-1A	(0～50)μg・m^{-3}，±5% (0～200)μg・m^{-3}，±5% (0～800)μg・m^{-3}，±5%	主要用于环保、食品检验等部门试样中低含量汞的测定
(3) 化学发光学式			
化学发光式氮氧化物分析器 （北京分析仪器厂）	BF-8840	(0.05，0.1，0.2，0.5，1.5，10)ml・m^{-3}，±1%	能自动连续地监测大气中的NO_x，NO_2和NO
臭氧分析器 （北京分析仪器厂）	BF-8810	(0.5，1，10)ml・m^{-3}，±0.2%	能自动连续地监测大气中臭氧的浓度
其他			
飘尘浓度测定仪 （北京分析仪器厂）	PC-01	(0～5)，(0～50)，(0～500)mg・m^{-3}，±10%	能连续自动监测环境大气中飘尘的浓度及其他需要测飘尘的地方
小型大气污染地面监测站 （北京分析仪器厂）	QJ2-202A	SO_2：(0～4)mg・m^{-3} CO：(0～30)mg・m^{-3} NO_x：(0～8)mg・m^{-3} O_3：(0～2)mg・m^{-3} 飘尘：(0～50)mg・m^{-3} 气象仪器（风向，风速，温度，湿度四项指标）	用于地面环境大气连续自动监测

五、某些气体的分析方法

表 16-38　某些气体的分析方法

序号	名称（化学式）	分析方法
1	氩及惰性气体	(1) 气体容量法　把分析气体中其它组分分离，测量其体积或压力 (2) 光谱法
2	氯 (Cl_2)	(1) 气体容量法　吸收剂可以用NaOH（或KOH）溶液；25%$SnCl_2$溶液；10%NaS_2O_3溶液或Hg，根据缩减体积，计算Cl_2含量 (2) 容量分析　用NaOH溶液吸收Cl_2，酸化后用$AgNO_3$标准溶液滴定；用KI溶液吸收Cl_2，用$Na_2S_2O_3$标准溶液滴定析出的I_2；用Na_3AsO_3溶液吸收Cl_2，用I_2标准溶液滴定剩余的Na_3AsO_3 (3) 光度法　甲基橙光度法 (4) 检气管法
3	氢 (H_2)	(1) 气体容量法 (2) 光度法　分析气体除氧后通入亚甲蓝与$PdCl_2$混合液中产生退色反应，于625nm测定。适用于惰性气体中H_2的测定 (3) 各种类型的氢气分析器
4	氯化氢 (HCl)	(1) 气体容量法 (2) 容量分析　HCl用NaOH溶液吸收后，用中和法测定过量的碱；也可以用HNO_3酸化后用容量沉淀法测定Cl^-

续表

序号	名称（化学式）	分析方法
4	氯化氢 (HCl)	(3) 光度法　硫氰酸汞光度法 (4)检气管法
5	氧 (O_2)	(1) 气体容量法 (2) 容量分析　碘量法：用 NH_4Cl-NH_3 溶液中的金属铜吸收 O_2，与 KI 反应析出 I_2，用 $Na_2S_2O_3$ 滴定；$MnSO_4$ 溶液和碱性 KI 溶液，生成 $Mn(OH)_2$，氧化后变成 $MnO(OH)_2$，加 H_2SO_4，析出 I_2，用 $Na_2S_2O_3$ 滴定 (3) 光度法　光度法测定微量 O_2 用的显色剂有：金属铜(NH_4Cl-NH_3 溶液)(640nm)，靛胭脂(还原成无色母体，氧化后变成红色)(555nm)联邻甲苯胺[$Mn(OH)_2$ 被 O_2 氧化，加 KI，酸化后析出 I_2 与试剂发生颜色反应]，蒽醌-β-磺酸钠(还原型红色，氧化后退至无色) (4) 光谱法(用于金属中氧的测定) (5) 各种类型氧分析器
6	臭　氧 (O_3)	(1) 容量分析　用 0.01%KI 和 0.01%KOH 溶液 20mL 吸收 O_3，析出的 I_2，用 $Na_2S_2O_2$ 标准溶液滴定 (2) 光度法　吸收液同容量法，用淀粉溶液显色后测定
7	二氧化硫 (SO_2)	(1) 容量分析　SO_2 用 H_2O_2 吸收生成 H_2SO_4，中和法测定；SO_2 用酸性 I_2 溶液吸收，用 $Na_2S_2O_3$ 滴定剩余的 I_2 溶液。若 SO_2 与 SO_3 共存时，用中和-碘量法测定，先用 10g・L^{-1}氨基磺酸铵吸收(pH=(5～6)，用 0.1mol・L^{-1}NaOH 溶液滴定求得总酸量。再加 10ml 100g・L^{-1}氨基磺酸铵溶液，用 0.1mol・$L^{-1}I_2$ 溶液滴定，求得 SO_2，从总量中减去 SO_2，求出 SO_3 含量 (2) 光度法　盐酸副玫瑰苯胺光度法和钍试剂光度法 (3) 检气管法 (4) 各种类型二氧化硫分析器
8	硫化氢 (H_2S)	(1) 容量分析　H_2S 用酸性 I_2 溶液吸收，用 $Na_2S_2O_3$ 滴定过量的 I_2。H_2S 也可以用 K_2CO_3(20%)溶液吸收，加(20～25)ml NH_4Cl(10%)，5ml 丁二肟(1%乙醇溶液)数滴 1% $FeSO_4$，用 1mol・$L^{-1}K_3[Fe(CN)_6]$滴定至 1min 内不出现红色为终点。SO_3 大量时可用 $BaCl_2$除去 (2) 光度法　亚甲基蓝光度法 (3) 检气管法
9	氮 (N_2)	气体容量法　N_2 吸收剂：N_2 通过加热至 800℃的 CaC_2，形成 $CaCN_2$ 被吸收；若有 Ar，He 共存，用加热至(900～1000)℃的 Ti 吸收，生成 TiN；N_2 也可以被熔融的金属 Na，Ca，Mg，Li 吸收。残余气体是惰性气体
10	氨 (NH_3)	(1) 容量分析　NH_3 用 H_2SO_4 吸收，用 NaOH 滴定过量的 H_2SO_4 (2) 光度法　奈氏试剂光度法 (3) 检气管法
11	一氧化氮及二氧化氮 (NO,NO_2)	(1)容量分析　NO_2 用 H_2O_2(3%)吸收生成 HNO_3，用中和法测定。NO_2 用浓 H_2SO_4 吸收，直接用 $KMnO_4$ 滴定，或者先加 $KMnO_4$，用 $FeSO_4$ 回滴。NO 通过 5%$KMnO_4$ 的 5% H_2SO_4 溶液后氧化为 NO_2。按 NO_2 方法测定 (2) 光度法　盐酸萘乙二胺光度法 (3) 检气管法 (4) 各种类型氮氧化物分析器
12	一氧化碳 (CO)	(1) 气体容量法 (2) 容量分析　CO 通过加热至 145℃的 I_2O_5，或者通过加热至 300℃的 CuO，使变为 CO_2，用 $Ba(OH)_2$ 溶液吸收，用中和法测定过量的 $Ba(OH)_2$ (3) 气相色谱法 (4) 检气管法 (5) 各种类型一氧化碳气体分析器
13	二氧化碳 (CO_2)	(1) 气体容量法 (2) 吸收重量法　用苏打石灰吸收 CO_2 后称重 (3) 容量分析　CO_2 用 $Ba(OH)_2$ 溶液吸收，用中和法测定

续表

序号	名称（化学式）	分析方法
13	二氧化碳 (CO_2)	(4) 冷凝气化法　由燃烧法生成之 CO_2 及过量的 O_2，通过置于液氧冷却的捕集器 CO_2 被冷凝分离，再将 CO_2 气化，测定体积或压力，准确度可达±0.005% (5) 检气管法 (6) 各种类型二氧化碳气体分析器
14	水蒸气 (H_2O)	(1) 重量分析　用各种干燥剂制备的干燥管吸收水蒸气后称量 (2) 容量分析　用甲醇-乙二醇(1+1)溶液 50ml 作吸收剂，吸收水分后用卡尔-弗休试剂滴定 (3) 各种微量水分测定器

六、空气中有害物质的检测方法

表 16-39　空气中有害物质的检测方法

序号	名称（化学式）	分析方法[5~7]
1	一氧化碳 (CO)	(1) 红外吸收法(一氧化碳红外分析器)　利用一氧化碳对以 4.65μm 为中心波段的红外辐射的吸收作用，直接测定一氧化碳的浓度 (2) 气相色谱法　一氧化碳和二氧化碳经催化转化为甲烷用气相色谱法测定
2	二氧化碳 (CO_2)	(1) 气体容量法 (2) 吸收重量法　用苏打石灰吸收 CO_2 后称重 (3) 滴定分析法　用 $Ba(OH)_2$ 溶液吸收 CO_2 后用酸碱滴定法测定 (4) 气相色谱法　同一氧化碳
3	二硫化碳 (CS_2)	(1) 二乙胺光度法　二硫化碳与二乙胺及铜盐作用，生成黄棕色二乙基二硫代氨基甲酸酮进行光度法测定。测定范围(3～40)$mg \cdot m^{-3}$ (2) 滴定分析法(碘量法)　二硫化碳用碱性乙醇溶液吸收并发生反应生成黄原酸盐，用碘溶液滴定
4	氯 (Cl_2)	(1) 滴定分析法(碘量法)　用 NaOH 溶液吸收氯气生成次氯酸钠，用盐酸酸化，释放出游离氯，氧化碘化钾生成碘，用硫代硫酸钠滴定。测定范围：(35～1400)$mg \cdot m^{-3}$ (2) 甲基橙光度法　在酸性溶液中，氯遇溴化钾置换出溴，溴能破坏甲基橙分子结构使其褪色，根据褪色程度作光度法测定
5	铬酸雾 (CrO_3)	二苯碳酰二肼光度法　用 NaOH 吸收液采集样品后进行光度法测定。铬酸与二苯碳酰二肼作用，生成红紫色化合物。测定范围(2～100)$mg \cdot m^{-3}$
6	氰化氢 (HCN)	异烟酸吡唑啉酮光度法　用 NaOH 溶液吸收 HCN，在中性条件下与氯胺 T 作用生成氯化氰，再与异烟酸-吡唑啉酮反应生成蓝色化合物作光度测定。测定范围：(0.01～100)$mg \cdot m^{-3}$
7	氯化氢 (HCl)	(1) 滴定分析法(硝酸银法) (2) 硫氰酸汞光度法　用 NaOH 溶液吸收 HCl。氯离子与硫氰酸汞反应置换出硫氰酸根，并与高铁离子反应而生成红色作光度法测定。测定范围：(0.5～65)$mg \cdot m^{-3}$
8	氟化氢 (HF)	(1) 氟离子选择电极法　用 0.1$mol \cdot L^{-1}$NaOH 溶液吸收 HF。用氟离子选择电极法进行测定，测定范围：(1～1000)$mg \cdot m^{-3}$ (2) 茜素络合酮光度法　吸收液同上。茜素络合酮与镧的螯合物，在一定酸度并有乙酸根存在下，能与氟离子形成蓝色的三元络合物作光度测定。测定范围：(0.1～50)$mg \cdot m^{-3}$
9	硫化氢 (H_2S)	(1) 滴定分析法(碘量法)　用乙酸锌-乙酸溶液吸收 H_2S 生成 ZnS 沉淀。加入碘标准溶液，加盐酸酸化，释放出的硫离子被碘氧化。过量的碘用硫代硫酸钠标准溶液滴定 (2) 亚甲基蓝光度法　用碱性锌氨络盐溶液吸收 H_2S。在酸性介质中释出硫离子，在三氯化铁存在下，与对氨基二甲基苯胺生成亚甲基蓝产生颜色作光度测定。测定范围(10～1500)$mg \cdot m^{-3}$
10	硫酸雾 (H_2SO_4)	(1) 滴定分析法(中和法)　用水吸硫酸雾或三氧化硫后，用 NaOH 标准溶液滴定，测定范围：1000$mg \cdot m^{-3}$以上

续表

序号	名称（化学式）	分 析 方 法[5~7]
10	硫酸雾 (H_2SO_4)	（2）铬酸钡光度法　采样方法同上，向样品加入铬酸钡悬浊液，硫酸根与铬酸钡作用产生黄色的铬酸根离子。根据黄色深浅作光度测定。测定范围：(5～500)mg・m^{-3}
11	氨 (NH_3)	（1）滴定分析法（中和法）　NH_3 用 H_2SO_4 吸收，过量的 H_2SO_4 用 NaOH 溶液滴定 （2）奈氏试剂光度法　采样方法同上。向样品中加入奈氏试剂，反应产生黄色作光度测定。最低检出浓度 0.04mg・m^{-3}
12	氮氧化物 (NO、NO_2)	（1）滴定分析法（中和法）　氮氧化物用过氧化氢溶液吸收氧化生成硝酸，用氢氧化钠标准溶液滴定。测定范围 2000mg・m^{-3}以上 （2）盐酸萘乙二胺光度法　NO 和 NO_2 的混合物经三氧化铬氧化后都成为 NO_2，被吸收液吸收后生成亚硝酸，亚硝酸与对氨基苯磺酸起重氮化反应再与盐酸萘乙二胺偶合产生红色作光度测定。测定范围：(5～500)mg・m^{-3}
13	二氧化硫 (SO_2)	（1）滴定分析法（碘量法）　用氨基磺酸铵和硫酸铵混合液吸收 SO_2，使生成 H_2SO_3，用碘标准溶液滴定。测定范围(140～5700)mg・m^{-3} （2）盐酸副玫瑰苯胺光度法　用四氯汞钾溶液吸收 SO_2，生成稳定的二氯亚硫酸盐络合物，再与甲醛及盐酸副玫瑰苯胺作用生成紫色络合物作光度测定。测定范围：(2～150)mg・m^{-3} （3）钍试剂光度法　SO_2 用过氧化氢吸收氧化为硫酸，硫酸根离子与过量高氯酸钡反应生成硫酸钡沉淀，剩余的钡离子与钍试剂结合生成钍试剂-钡络合物，此反应为褪色反应，根据颜色深浅作光度测定
14	汞 (Hg)	（1）冷原子吸收法　用酸性高锰酸钾溶液吸收汞并氧化成汞离子。采样后再用氯化亚锡将汞离子还原为原子态汞，用载气将汞吹出，利用汞蒸气对波长 253.7nm 紫外光有强烈吸收的特性进行测定 （2）双硫腙光度法　采样方法同上，采到的样品可按双硫腙萃取光度法进行测定。测定范围：(0.01～100)mg・m^{-3}
15	总悬浮微粒 (TSP)	总悬浮微粒（简称 TSP），为粒径在 100μm 以下的颗粒状物质的总称。采用重量法测定，有专用的采样设备。测定时采集一定体积的大气样品，通过已恒重的滤膜，固体微粒被阻留在滤膜上，根据采样滤膜的增重及采取大气的体积，求得总悬浮微粒的浓度
16	铅 (Pb)	空气中的铅和其他金属（铜、锌、镉、铬、锰、铁、镍、铍等）的测定采用滤膜采样、原子吸收光度法测定。滤膜采样的仪器与总悬浮微粒相同。滤膜采用过氯乙烯滤膜。样品采集后，用氯仿溶解滤膜，加入硝酸分解铅及其他金属化合物，剧烈振摇后，静置分层弃去氯仿，所得硝酸溶液用来作原子吸收光度测定或作光度法测定
17	砷 (As)	二乙基二硫代氨基甲酸银光度法　无机砷化合物采用聚乙烯氧化吡啶浸渍过的滤纸采集样品。采集的样品用盐酸溶解，而后按二乙基二硫代氨基甲酸银光度法测定
18	酚 (C_6H_5OH)	4-氨基安替比林光度法　用 0.02%碳酸钠溶液作为吸收液采集酚的样品。而后加入氧化剂铁氰化钾溶液和 4-氨基安替比林溶液。与酚反应生成红色安替比林染料作光度法测定。测定范围：(0.5～100)mg・m^{-3}
19	甲醛 (CH_2O)	酚试剂光度法　大气中醛类采集在 0.05% 3-甲基-二苯并噻唑腙盐酸盐（简称 MBTH）的水溶液中，生成的吖嗪在酸性介质中与酚试剂的氧化产物作用，生成蓝绿色化合物作光度测定。当采样体积为 10L 时，最低检测浓度为 0.01mg・m^{-3}
20	四乙基铅	双硫腙光度法　用碘-碘化钾溶液采样，四乙基铅被吸收并分解成碘化铅。然后在碱性条件下，用还原剂还原剩余的碘。用双硫腙氯仿溶液萃取，碘化铅生成红色双硫腙铅作光度法测定。因四乙基铅浓度很低，空气采样体积要在 200L 以上，流量控制在 3L・min^{-1}以下为宜
21	总　烃	气相色谱法　采样用 100mm 注射器，当天分析。色谱柱：内径 4mm，长 2m 不锈钢柱，空柱。备有氢火焰离子化检测器（FID）气相色谱仪。配有除烃净化装置。测定时空气样品中各种烃，含氧有机化合物（如醛、酮等）以及氧气是互不分离的，故采用净化空气求出空白值，从总烃中扣除以消除氧的干扰。色谱条件：柱温 80℃；检测室温度 120℃；气化室温度 120℃；氮气 70mL・min^{-1}；氢气(70～75)ml・min^{-1}，空气(900～1000)ml・min^{-1}。测定中以甲烷标准气定量。本法检测限为 0.1mg・m^{-3}（以甲烷计，进样 1ml）

续表

序号	名称（化学式）	分析方法[5~7]
22	卤代烃	气相色谱法　用活性炭采样管采样，空气流量(0.3～0.5)L·min^{-1}，能够较长时间采样，可浓缩样品，易于保存、携带方便，是目前较为适用的采样方法。测定时，将采样管中的活性炭倒出于刻度离心管中，加入二硫化碳解吸卤代烃，而后将液体样品注入色谱仪。色谱柱内径3mm，长2m不锈钢柱。PEG20M：chromosorb-W(60～80目)=10：100。色谱条件：柱温100℃，检测室温度150℃，气化室温度150℃，氮气流量25mL·min^{-1}，氢气压力：0.8kg·cm^{-2}，空气压力1.4kg·cm^{-2}。样品中卤代烃经色谱柱分离后用氢火焰离子化检测器测定。可用于测定二氯甲烷，氯仿，四氯化碳，1,2-二氯乙烷，1,1,1-三氯乙烷，三氯乙烯，四氯乙烯。用纯物质制备标准定量
23	苯系物	气相色谱法 (1) 聚乙二醇(PEG)-400柱法　用注射器采样，当天分析。色谱柱内径4mm，长2m不锈钢柱。PEG-400：6201载体(60～80目)=20：100。色谱条件：柱温92℃，检测室温度150℃，气化室温度170℃，氮气流量：50ml·min^{-1}，氢气流量40ml·min^{-1}，空气流量450ml·min^{-1}。空气中苯系物经色谱柱分离，用FID检测，可以测定空气中的苯，甲苯，二甲苯，酯和酮等多种组分，以保留时间定性，标准物质峰高定量 (2) 活性炭吸附-气相色谱法　采用活性炭采样管采样，流量0.2L·min^{-1}，采样后同卤代烃处理用于测定。色谱柱和色谱条件同上PEG-400柱法
24	醇	气相色谱法 (1) GDX-103柱法　用注射器采样，当天分析。色谱柱内径3mm，长2m不锈钢柱，固定相GDX-103(60目～80目)。色谱条件：柱温120℃，检测室温度160℃，气化室温度160℃，氮气50ml·min^{-1}，氢气50ml·min^{-1}，空气500ml·min^{-1}。样品中的醇类经色谱柱分离用FID检测，以保留时间定性，标准物质峰高定量。适用于甲醇，乙醇，正丁醇，叔丁醇，异丁醇，乙酸乙酯，异戊醇等测定 (2) 活性炭吸附-气相色谱法　活性炭采样管的采样和处理与卤代烃同。色谱柱内径3mm，长2m不锈钢柱，PEG-20M：ChromosorbW AW-DMCS(60～80目)=10：100。色谱条件：柱温100℃，检测室温度150℃，气化室温度150℃，氮气流量(20～30)ml·min^{-1}，氢气压力0.8kg·cm^{-2}，空气压力：1.4kg·cm^{-2}，用FID检测
25	醚	气相色谱法　用注射器采样，当天分析。色谱柱内径3mm，长2m不锈钢柱，PEG-20M：ChromosorbW(60～80目)=10：100。色谱条件：柱温60℃，检测室温度150℃，气化室温度150℃，氮气流量25ml·min^{-1}，氢气流量65ml·min^{-1}，空气流量500ml·min^{-1}。样品中的醚经色谱柱分离用FID检测，以保留时间定性，标准峰高定量
26	酯	气相色谱法 (1) 角鲨烷柱色谱法　用注射器采样，当天分析。色谱柱内径4mm，长2m不锈钢柱。角鲨烷：吐温80：Chromosorb W(60～80目)=10：0.5：100。色谱条件：柱温80℃，检测室温度180℃，气化室温度160℃，氮气流量40ml·min^{-1}，氢气流量45ml·min^{-1}，空气流量320ml·min^{-1}。样品中的酯类经色谱柱分离用FID检测 (2) 活性碳吸附-气相色谱法：活性碳采样管的采样和处理与卤代烃同。色谱柱内径3mm，长2m不锈钢柱，PEG-20M：Chromosorb W AW-DMCS(60～80目)=10：100。色谱条件：柱温100℃，检测室温度150℃，气化室温度150℃，氮气流量30ml·min^{-1}，氢气流量35ml·min^{-1}，空气流量400ml·min^{-1}。样品经色谱柱分离用FID检测。以保留时间定性，标准峰高定量。适用测定乙酸甲酯，乙酸乙酯，乙酸正丙酯，乙酯异丙酯，乙酸正丁酯，乙酸异丁酯，乙酸正戊酯，乙酸异戊酯等
27	醛	气相色谱法　用注射器采样，当天分析。色谱柱内径4mm，长2m不锈钢柱。PEG-20M：102白色载体(60～80目)=20：100。色谱条件：柱温70℃，检测室温度150℃，气化室温度150℃，氮(气)流量68ml·min^{-1}。氢气流量48ml·min^{-1}，空气流量430ml·min^{-1}。样品经色谱柱分离，用FID检测。用保留时间定性，标准峰高定量。适用于测定甲醛，乙醛，丙烯醛，甲基丙烯醛，丁烯醛等
28	酮	气相色谱法　采用活性炭采样管采集样品，处理方法同前。色谱柱内径3mm，长2m不锈钢柱，PEG-20M：Chromosorb W AM-DMCS(60～80目)=10：100。色谱条件：柱温100℃，检测室温度150℃，气化室温度150℃，氮气流量30ml·min^{-1}，氢气压力0.8kg·cm^{-2}，空气压力1.4kg·cm^{-2}。样品经色谱柱分离用FID检测，保留时间定性，标准峰高定量。适用于测定丙酮，己酮，丁基异丁酮，甲基丙基酮，环己酮等

续表

序号	名称（化学式）	分　析　方　法[5~7]
29	乙腈、丙烯腈	气相气谱法　用注射器采样，当天分析。色谱柱内径4mm，长2m不锈钢柱，β，β'-氧二丙腈：102白色载体(60～80目)＝20：80。色谱条件：柱温80℃，检测室温度150℃，气化室温度150℃，氮气流量80ml·min^{-1}，氢气流量50ml·min^{-1}，空气流量550ml·min^{-1}。样品经色谱柱分离后用FID检测，保留时间定性，标准峰高定量。适用于测定乙腈，丙烯腈，乙醛，丙酮等

参 考 文 献

1　日本化学会编. 化学便览，基础编Ⅰ、Ⅱ，改订2版. 丸善株式会社；昭和50年
2　Louis Meites. Handbook of Analytical Chemistry, First Edition, New York McGraw-HILL Book Company INC. 1963
3　Б. П. НИКОЛЬСКИЙ. СПРАВОЧНИК ХИМИКА, ТОМ Ⅳ, ВТОРОЕ ИЗДАНИЕ. ИЗДАТЕПЬСТВО"ХИМИЯ"МОСКВА, 1965
4　夏玉亮编著. 空气中有害物质手册. 北京：机械工业出版社，1989
5　城乡建设环境保护部环境保护局. 环境监测分析方法. 北京：城乡建设环境保护局出版，1983
6　城乡建设环境保护部环境保护局. 污染源统一监测分析方法，废气部分. 北京：技术标准出版社，1983
7　刘景尧编著. 厂矿有害物质分析. 北京：劳动人事出版社，1985
8　瓦茨拉夫·谢迪维奇，扬·夫列克著，吴贤徵等译. 有机溶剂分析手册. 北京：化学工业出版社，1984

索　引

一划

一些元素的二乙基二硫代氨基甲酸盐沉淀条件 ………… 8

二划

二元恒沸混合物
　有机化合物～ ……………………………………………… 224
二元混合物的蒸气压比 ………………………………… 231
二聚常数 ………………………………………………………… 58
　溶剂-水体系中丙酸的～ ………………………………… 58

三划

三氯化铁、高锰酸钾、溴及碘仿试验 …………………… 307
大网状树脂的某些性质 ………………………………… 167

四划

元素
　可挥发性～在周期表中的位置 ……………………… 218
　可被胺类萃取并可在有机相显色的～ ………………… 100
　在(25～950)℃之间能形成挥发性单质或化合物的～
　……………………………………………………………… 239
元素与化合物
　适于气态分离的～ ……………………………………… 218
元素和离子
　～的离子交换分离法 …………………………………… 195
　～的化学鉴定法 ………………………………………… 271
　～的共沉淀分离法 ……………………………………… 21
　～的均相沉淀法 ………………………………………… 10
　～的沉淀分离法 ………………………………………… 14
　～的沉定滴定测定法 …………………………………… 410
　～的重量分析方法 ……………………………………… 361
　～的络合滴定测定 ……………………………………… 554
　～的氧化还原测定 ……………………………………… 433
　～的离子交换分离法 …………………………………… 196
　～的溶剂萃取分离法 …………………………………… 118
　用高分子胺萃取的～ …………………………………… 101
元素挥发分数
　用不同试剂蒸馏时～ …………………………………… 229
互溶溶解度 ……………………………………………… 60～61
　中性有机磷酸酯与水的～ ……………………………… 61
　某些有机剂与水的～ …………………………………… 60
气体
　～分析方法 ……………………………………………… 701
　～蒸气压 ………………………………………………… 666
　～爆炸混合物组成 ……………………………………… 699
　～的干燥和纯化 ………………………………………… 691
　～的浓度换算关系式 …………………………………… 677
　～的检测试纸 …………………………………………… 692
　～容量法 ………………………………………………… 697
气体分析
　～的基本计算 …………………………………………… 676
　～封闭液及有关数据 …………………………………… 686
气体浓度表示方法及其换算 ……………………… 676～686
升华法分离(提纯)的物质 ……………………………… 236
升华温度
　气压对～的影响 ………………………………………… 236
化学方法
　测定有机化合物中汞的～ ……………………………… 649
　测定有机化合物中卤素的～ …………………………… 642
　测定有机化合物中砷的～ ……………………………… 648
　测定有机化合物中硅的～ ……………………………… 649
　测定有机化合物中硫的～ ……………………………… 646
　测定有机化合物中氮的～ ……………………………… 640
　测定有机化合物中硼的～ ……………………………… 650
　测定有机化合物中磷的～ ……………………………… 648
化学检验法

不饱和官能团的～ …… 321
含氧官能团的～ …… 321
含硫官能团的～ …… 324
含氮官能团的～ …… 323
检验胺类的反应 …… 323
化学鉴定法
元素和离子的～ …… 271
有机化合物中元素的～ …… 315
阴离子的～ …… 294
金属离子的～ …… 271
分析气体的纯化 …… 686
分类
无机共沉淀剂的～ …… 20
示波分析的～ …… 608
有机沉淀剂～ …… 4
均相沉淀～ …… 10
表面活性剂～ …… 242
萃取体系～ …… 31
萃取溶剂的～ …… 59
分配比 …… 26
螯合萃取剂的～ …… 44
分配比(萃取常数、分配系数) …… 26
定义～ …… 26
元素在硝酸溶液中在阴离子交换树脂上的～ …… 187
不同溶剂-水体系中丙酸的～ …… 58
用 Dowex-50×4在高氯酸介质中阳离子的～ …… 184
在草酸-盐酸混合液中络阴离子的～ …… 185
在草酸-硝酸混合液中络阴离子的～ …… 186
在草酸溶液中的络阴离子的～ …… 185
在盐酸-乙醇混合液中阳离子的～ …… 181
在硫酸中的阳离子～ …… 181
在硫酸介质中某些络阴离子的～ …… 185
金属离子在 AG50W-X8阳离子交换树脂上的～ …… 180
金属离子在氢氧化铬、砷酸铬、锑酸铬、钼酸铬和钨酸铬交换剂上的～ …… 191
金属离子在热处理过的含水 ThO_2和 TiO_2上的～ …… 192
痕量阳离子在12-磷钼酸铵上的～ …… 192
稀土元素在某些体系中的分配比 D …… 51
磷酸二丁酯的～ …… 58
分配系数(K_d)和分离因数(α)及其与其他交换剂的比较,锑酸交换剂上金属离子的～ …… 192
分配常数,苯及其单取代衍生物在己烷和水间的～ …… 58
分离因子
BPHA 萃取成对元素的～ …… 80
用阳离子交换法分离超钚元素的最佳～ …… 194
盐酸(3.0mol·L⁻¹)-乙醇中相邻碱土金属离子的～ …… 194
分离系数(分离因数)
定义～ …… 26
不同洗脱剂对碱土金属在 AG50W-X8树脂上的～ …… 193
分离法
～的选择 …… 1,26,159,218
无机离子的沉淀～ …… 14
元素和离子的离子交换～ …… 195
升华～ …… 236
有机物的离子交换～ …… 211
沉淀～ …… 1
氢化物～ …… 234
热色谱～ …… 239
离子交换～ …… 159
浮选～ …… 237
液膜～ …… 236
蒸馏、挥发～ …… 218,222
溶剂萃取～ …… 26
孔径结构参数
以 CMDP、XDC 和 MCDE 交联的聚合物～ …… 174

五划

平衡常数
DB18C6萃取金属离子的～ …… 117
胺的氢溴酸盐和氢碘酸盐的～ …… 99
胺的盐酸盐的～ …… 99
胺的硝基盐的～ …… 98
胺的酸性硫酸盐的～ …… 100
电极
电位滴定酸性官能团用的～ …… 657
非水滴定中用的参比～ …… 574

六划

共沉淀 …… 19
无机～ …… 20
元素～的化合物 …… 24
有机～ …… 23

络合剂阴离子和有机阳离子所成沉淀对螯合物的～ …… 25
螯合物与惰性共沉淀剂的～ …… 25
共沉淀分离法，元素和离子的～ …… 21
再生剂 …… 195
离子交换树脂转化成所需离子型式的～ …… 195
压力换算 …… 678
～法 …… 678
换算系数 …… 686
毫米汞柱对千帕的～ …… 678
有机化合物 …… 55,211,315,589,632
～的系统步骤 …… 304
～中元素的鉴定法 …… 315
～的离子交换分离法 …… 211
有机物试样
干法分解～ …… 632
湿法分解～ …… 633
有机溶液体系，分析化学中常用的表面活性剂～ …… 252
吸收剂
气体～ …… 689
气体的纯化～ …… 689
除去干扰元素的～ …… 636
交换剂 …… 161～174
煤离子～ …… 175
交换容量　交联度定义～ …… 159

七划

形成常数(稳定常数) …… 514
EDTA 与金属离子在不同 pH 值的～ …… 539
金属指示剂与质子[H^+]和金属离子形成络合物的～ …… 539
金属指示剂的～ …… 539
螯合剂与金属离子形成螯合物的～ …… 515
汞、硅和硼的测定 …… 648
有机化合物中～ …… 649,650
均相沉淀法 …… 9
元素和离子的～ …… 10
卤素的测定 …… 642
有机化合物中～ …… 642
沉积温度
放射性元素在石英管壁上的特征～ …… 240
沉淀反应
醛和酮的～ …… 322
沉淀分离法
元素和离子的～ …… 14
沉淀剂
无机～ …… 1
示波沉淀滴定法常用～ …… 610
有机～ …… 4
重量分析中使用的一般～ …… 359
初步试验 …… 304
含碳、氢、硫和卤素试样的～ …… 320
含碳、氢、氮和硫试样的～ …… 320
含碳、氢和卤素试样的～ …… 319
含碳、氢和硫试样的～ …… 319
含碳、氢和氮试样的～ …… 318
含碳和氢试样的～ …… 316
灼烧后残留金属残渣的～ …… 320
根据元素鉴定结果进行～ …… 316
烃的～ …… 321

八划

表面活性剂
用于分离富集的～ …… 259
有机溶剂中用于分离富集的～ …… 252
表面活性剂的应用
有机溶剂中表面活性剂萃取体系的～ …… 257
溶剂萃取中表面活性剂的～ …… 255
浊点析相法的～ …… 260
络合滴定测定法的～ …… 567
直径
金属离子的～ …… 117
冠状化合物的环空穴～ …… 116
非水滴定方法 …… 574
无机物的～ …… 586
有机化合物的～ …… 589
药物的～ …… 596
固相萃取预处理短柱的应用实例 …… 156
固相萃取剂的基本特性 …… 155
物理化学常数 …… 62,97,333
气体和蒸气的～ …… 664
物理性质
烷基胺萃取剂的～ …… 97
物理常数

有机萃取溶剂的～ …… 62
芳香族伯胺和二元胺衍生物～ …… 345
氨基酸衍生物的～ …… 350
萃取常用有机溶剂的～ …… 62
碳水化合物衍生物的～ …… 333
酮及其衍生物的～ …… 330
金属离子 …… 3,9,66～96,111,112,180,192,271,452,514,539
用氨水(在铵盐存在下)、氢氧化钠及氧化锌悬浊液沉淀～ …… 3
铜铁试剂对～的沉淀作用 …… 8
沸点 …… 224,228,327～330,331～333,334,335,337～340,342～347,349,351～357
金属氯化物的～ …… 240
脂肪醚～ …… 338
硫代酰胺和硫代脲的～ …… 357
硫酸酯的～ …… 357
定压体膨胀系数
气体的～ …… 676
定性分析
无机～ …… 262
有机～ …… 304
有机～灼烧和热解试验 …… 305
有机～的初步审查 …… 304
灼烧试验 …… 268
氧化性物质和还原性物质的试验 …… 269
焰色反应 …… 268
溶解度试验 …… 268
定容体膨胀系数
气体的～ …… 676
官能团
～专属反应 …… 662
～气体测量法 …… 660
～分光光度法 …… 661
～的分析方法 …… 655
～的沉淀法 …… 660
～的氧化还原滴定法 …… 659
～的酸碱滴定法 …… 656
～的滴定测水法 …… 659
～测定 …… 650
气量法测定的～ …… 660
可用 $LiAlH_4$测定的～ …… 658
用亚钛盐还原滴定的～ …… 657
沉淀反应法测定有机～ …… 660
氧化还原法测定的～ …… 659
滴定测水法测定有机～ …… 659
始漏点和始漏量定义～ …… 161
参比电极
非水滴定中～ …… 579

九划

封闭液
气体分析中使用的～ …… 686
指示剂
Eind<0.75V 氧化还原～ …… 421
Eind≥0.75V 氧化还原～ …… 415
示波酸碱滴定法常用～ …… 617
用于非水滴定弱碱的～ …… 657
在吡啶中～的变色电位范围
沉淀滴定法中的吸附～ …… 398
非水滴定中应用的氧化还原～ …… 586
非水滴定酸碱～ …… 581
络合滴定～ …… 457
特殊～
沉淀滴定法中～ …… 398
氧化还原法中的～ …… 431
溴量法和溴酸法的～ …… 433
混合～ …… 394
酸碱～ …… 378
滴定酸性官能团用的～ …… 657
临界胶束浓度(C_{mc})
表面活性剂的～ …… 244
临界常数
无机化合物气体的～ …… 674
气体的～ …… 674
有机化合物气体的～ …… 674
氟的测定
有机化合物中～方法 …… 644
氢化物的性质 …… 234
选择系数定义～ …… 160
重量分析方法
国家标准采用的～ …… 376
衍生物的制备
酰亚胺(包括环状脲)～步骤及注意事项 …… 352
芳卤～步骤及注意事项 …… 354
卤代烃和芳侧链卤化物～制备步骤及注意事项 …… 353
伯酰胺～步骤及注意事项 …… 348
肼和胺基脲～步骤及注意事项 …… 347
氨基酚及其～步骤及注意事项 …… 349

氨基酸～步骤及注意事项 ………………………… 350
胺～步骤及注意事项 ………………………… 344
酚和烯～步骤及注意事项 ………………………… 342
硫醇～步骤及注意事项 ………………………… 355
酰卤～步骤及注意事项 ………………………… 353
酯及内酯～步骤及注意事项 ………………………… 331
羧酸～步骤及注意事项 ………………………… 339
碳水化合物～步骤及注意事项 ………………………… 333
醇～步骤及注意事项 ………………………… 334
醚和烃～步骤及注意事项 ………………………… 336
醛酮及醌～步骤及注意事项 ………………………… 327
磺酰胺和 N 取代磺酰胺～步骤及注意事项 ………… 348
磺酸～步骤及注意事项 ………………………… 356
酸酐～步骤及注意事项 ………………………… 341
测定
元素及离子的沉淀滴定～ ………………………… 410
元素及离子的沉淀滴定法～ ………………………… 410
元素及离子的络合滴定～ ………………………… 554
元素及离子的氧化还原～ ………………………… 433
阳离子络合滴定～ ………………………… 555
阴离子络合滴定～ ………………………… 562
其他络合滴定～ ………………………… 565
其他氨羧络合滴定～ ………………………… 563
离子及化合物的酸碱滴定～ ………………………… 396
离子及化合物的酸碱滴定法～ ………………………… 396
微量元素萃取分离～ ………………………… 118
测定法
用络阳离子与络阴离子缔合的间接～ ………………… 113
突跃范围
弱酸盐、弱碱盐滴定的 pH～ ………………………… 396
酸碱滴定的 pH～ ………………………… 395
酸碱滴定的 pH～ ………………………… 395

十划

换算因数
重量分析沉淀的～ ………………………… 371
换算系数
分析气体对被测物质的～ ………………………… 686
不同温度和压力下气体体积换算到标准状况下体积的～ ………………………… 680
热稳定性
重量分析沉淀的～ ………………………… 371
氨基酸的洗脱序
用柠檬酸钠洗脱～ ………………………… 194
氧化还原滴定法
官能团的～分析 ………………………… 659
氧化剂
燃烧法常用的催化～ ………………………… 635
特殊指示剂
沉淀滴定法中～ ………………………… 398
氧化还原法中的～ ………………………… 431
离子对树脂的亲和性
定义～ ………………………… 161
离子交换分离法
生物胺及药物的～ ………………………… 216
有机酸的～ ………………………… 213
烃、醇、酚、羰基化合物及碳水化合物的～ ………… 212
氨基酸核酸及有关化合物的～ ………………………… 215
胺的～ ………………………… 214
离子交换剂
Serva-纤维素～ ………………………… 174
天然阳～ ………………………… 161
无机～ ………………………… 174
其他类型～ ………………………… 174
国内外某些高效～产品 ………………………… 179
铬(Ⅲ)、锡(Ⅳ)和钛(Ⅳ)～的比较 ………………… 174
粘土矿物的～物质1 ………………………… 162
葡聚糖(Sephadex)～ ………………………… 175
离子交换树脂
～的交换容量与交联度和含水量的关系 …………… 159
合成的阳～ ………………………… 162
国产常用的～主要性能 ………………………… 169～173
重要的～ ………………………… 162
混合床～ ………………………… 168
国产离子交换膜性质 ………………………… 177～178
各种合成无机离子交换剂的离子选择序 …………… 188
离解常数
三月桂胺盐在各种稀释剂中的～ ………………… 98
药物在 C_{18} 萃取柱上的～ ………………………… 157
酸碱指示剂的～ ………………………… 393
螯合剂的～ ………………………… 44
螯合萃取剂的～ ………………………… 44
螯合滴定剂的～ ………………………… 445
浮选
适于作的～金属氢氧化物 ………………………… 238
溶剂～分光光度法示例 ………………………… 239
浮选法
吸附胶体～示例 ………………………… 239
其他沉淀～ ………………………… 238
离子～应用 ………………………… 238

容量分析
气体的～方法 …… 697
预还原预氧化方法
物质的～ …… 414

十一划

理论板值
～与理论板高的关系 …… 233
～的测定 …… 230
沸点差与所需～ …… 233
定义～ …… 230
掩蔽剂
EDTA滴定中常用混合的～ …… 510
EDTA滴定法中～ …… 502
阳离子常用的～ …… 513
萃取金属离子
用8-巯基喹啉及其衍生物～ …… 77
1-苯基-3-甲基-4-取代基-5-吡唑酮～ …… 96
用β-异丙基草酚酮～ …… 73
用1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(PAN)～ …… 81
用1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-5-吡唑酮(PMBP)～ …… 93
用N-苯甲酰-N-苯胲(BPHA)～ …… 79
用乙酰丙酮～ …… 66
用磷酸二(2-乙基)己基酯(D_2EHPA)～ …… 89
用二乙胺基二乙基二硫代氨基甲酸(DDDC)～ …… 84
用二乙胺基二硫代甲酸盐(DDTC)～ …… 83
用三正辛基氧膦(TOPO)～ …… 88
用大阴离子～ …… 112
用双硫腙～ …… 81
用苯甲酰丙酮～ …… 68
用某些肟类化合物～ …… 96
用铜铁试剂～ …… 77
用噻吩甲酰三氟丙酮～ …… 69
用磷酸二丁酯(DBP)～ …… 85
用磷酸三丁酯(TBP)～ …… 85
0.05mol·L^{-1}氯化四苯胂-$CHCl_3$对盐酸介质中各种～ …… 111
萃取金属溴化物
用乙醚从水相～ …… 108
萃取硫氰酸盐 …… 109
用乙醚从水相中～ …… 109
用不同溶剂～ …… 109
萃取微量元素
用甲基丙基酮从水相～的溴化物 …… 108
～金属离子
氟化物的～ …… 107
冠醚～硝酸、硝酸铀酰和不同价态钚，镎的K_{ex} …… 117
盐酸浓度对～铁的影响 …… 107
硝酸盐的～ …… 109
氯化物的～ …… 107
碘化物的～ …… 108
萃取分离与测定
主要组分的～ …… 153
萃取阴离子
以四苯胂酸盐形式～ …… 111
用大有机阳离子(在氯仿中)～ …… 111
萃取体系
～的分类表 …… 114
分析化学中～ …… 31
协同～ …… 114
形成离子缔合物的～ …… 106
冠状化合物～ …… 115
高分子胺的～ …… 101
螯合物的～ …… 65
萃取剂
～烷基胺的物理性质 …… 97
主要～ …… 32
应用于金属离子分离的～ …… 255
冠状化合类～ …… 115
萃取法
固相～ …… 155
萃取率(E)的定义 …… 27
萃取常数
二价金属离子混合螯合物的～ …… 55
有机化合物在异丁醇-水、乙醚-水体系中的～ …… 55
有机化合物的～ …… 55
金属离子与一元二烷基磷酸的～ …… 54
金属螯合物的～ …… 50
酚在环己烷-水体系中的～ …… 57
稀土元素在某些体系中的～ …… 51
羧酸的～ …… 57
萃取常数和生成常数
在不同溶剂-水体系中丁酸的～ …… 58
萃取装置
克雷格逆流～ …… 30
常用～ …… 28
萃取溶剂
～的互溶性规律 …… 59

～的分类 …… 59
～的选用 …… 62
有机～的物理常数 …… 62
萃取器 …… 29
检气管
～应用的变色反应 …… 694
气体的分析方法～ …… 701
国外～ …… 693
国产～ …… 693
检测方法空气中有害物质～ …… 703
检验胺类的反应 …… 323
密度、熔点和沸点
气体和蒸气的～ …… 664

十二划

焰色反应 …… 268
硫的测定 …… 645
有机化合物中～ …… 646
锕系元素用有机含磷化合物萃取～ …… 91
氮的测定 …… 640
有机化合物中～ …… 640
稀释剂对各种穴醚萃取 Na^+ 的影响 …… 117

十三划

蒸气压 …… 231,666～673,687
无机化合～ …… 666,667
有机化合物～ …… 668,673
饱和食盐水的～ …… 687
饱和硫酸钠溶液的～ …… 687
蒸馏分离的某些数据 …… 222
蒸馏分离法
无机物的～ …… 220
蒸馏的回收率
Se、Os 和 Ru 在不同磷酸(SPA)-试剂中～ …… 230
蒸馏特性
有机化合物的二元混合物的～ …… 222
微尘的种类及粒径 …… 688
微量元素萃取分离测定 …… 154
溶胀性
NH_4^+ 式聚苯乙烯磺酸交换树脂的～ …… 173
溶剂互溶次序 …… 60
溶剂特性
非水滴定的～ …… 574
溶解度
EDTA 在水中的～ …… 457
气体在水和酸化的硫酸钠溶液中的～ …… 687
正脂肪族胺在某些有机溶剂中的～ …… 98
正烷基胺盐酸盐在各种溶剂中的～ …… 98
苯及其单取代衍生物在水中～ …… 58
某些气体在氯化钠浓溶液中的～ …… 687
药物在 C_{18} 萃取柱上的水中～ …… 157
螯合萃取剂的～ …… 44

十四划以上

聚集数(N) …… 244,249,251
酸效应系数 …… 451,497
稳定常数 ……
EDTA 与金属离子在不同 pH 值的～ …… 539
金属指示剂与质子(H^+)和金属离子形成络合物的～ …… 539
金属指示剂的～ …… 539
螯合剂与金属离子形成螯合物的～ …… 539
熔、沸点
芳卤及其衍生物的～ …… 355
芳香烃及其衍生物的～ …… 337
芳香族胺及其衍生物的～ …… 344,347
芳香族烯醇及其衍生物的～ …… 343,344
芳香族羧酸衍生物的～ …… 339,340
芳香酮及其衍生物的～ …… 330
芳香酸酯和内酯的～ …… 331
芳香醇及其衍生物的～ …… 334
芳香醚及其衍生物的～ …… 337
芳香醛及其衍生物的～ …… 327
卤代烃和芳侧链卤化物及其衍生物的～ …… 354
烷烃和环烷烃的及炔烃的～ …… 338
肼和胺基脲衍生物的～ …… 347
脂肪族伯胺及其衍生物的～ …… 348
脂肪族烯醇及其衍生物的～ …… 344

脂肪族羧酸衍生物的～ …… 340
脂肪酮及其衍生物的～ …… 329
脂肪酸酯和内酯的～ …… 332
脂肪醇及其衍生物的～ …… 334
脂肪醛及其衍生物的～ …… 328
酚及其衍生物的～ …… 342
烯烃和环烯烃的～ …… 338
硫醇、硫醚、二硫化物和硫代羧酸及其衍生物的～ …… 355
硝基芳烃和醚的～ …… 352
腈的～ …… 351
酰卤的 …… 353
羧酸酐的～ …… 342
磺酸衍生物的～ …… 356
熔点
　N-取代酰胺的～ …… 349
　亚胺、席夫碱和醛氨的～ …… 348
　亚硝基化合物的～ …… 352
　酰亚胺(包括环状脲)衍生物的～ …… 353
　芳香族酰胺及其衍生物的～ …… 348
偶氮化合物的～ …… 351
醌及其衍生物的～ …… 330
滴定法
　示波酸碱～ …… 617,620
　示波计时电位～ …… 608
　示波电位～ …… 609
　示波沉淀～ …… 610
　示波络合～ …… 622
　示波氧化还原～ …… 627
　沉淀～ …… 398
　氧化还原～ …… 414
　酸碱～ …… 378
　螯合～ …… 445
滴定剂
　示波滴定法中常用～ …… 622,627
　非水滴定中～ …… 579,580,586
　螯合～ …… 445,515
颜色反应 …… 321
膨胀系数 …… 676
磷和砷的测定 …… 647

其他

C_{mc}
　不饱和度与极性取代基对～的影响 …… 245
　表面活性剂水溶液的～ …… 246
　表面活性剂在非水溶液的～ …… 248
　非离子表面活性剂的碳氢链长对～的影响 …… 245
C_{mc}和浊点
　非离子表面活性剂的～ …… 259
EDTA
　不同 pH 值时～各种离解形式的质量分数 …… 457
HLB 值
　表面活性剂的～ …… 244
pH
　从酸性溶液和碱性溶液析出氢氧化物的～顺序 …… 2
$pH_{1/2}$值 …… 27
　某些金属螯合物的～ …… 50
pH 范围
　1-亚硝基-2-萘酚螯合物沉淀的～ …… 9
pH 值
　2-甲基-8-羟基喹啉络合物沉淀的～ …… 7
　N-苯甲酰-N-苯胺沉淀金属离子的最佳～ …… 8
　金属氢氧化物沉淀的～ …… 2
　镧系元素氢氧化物沉淀的～ …… 2
p*K*
　单色指示剂的～ …… 393
p*M*trans 值 …… 498
　指示剂的变色点的～ …… 498

本册符号表

符号	物理量	单位(符号)
A	比表面积	$m^2\cdot g^{-1}$
c	浓度	$mol\cdot L^{-1}$
C_{ec}	临界电解质浓度	$mol\cdot L^{-1}$
C_{mc}	临界胶束浓度	$mol\cdot L^{-1}$
D	分配比	
E	萃取率	%
	电位	V
HLB	亲增平衡值	
I	离子强度	$mol\cdot L^{-1}$
K_a	离解常数	
K_D	分配系数	
K_{ex}	萃取常数	
K_{HL}^{H}	质子化常数	
K_s	选择系数	
l	长度	cm,mm,μm,nm
m	质量	kg
M	摩尔质量	$kg\cdot mol^{-1}$
M_r	相对分子质量	
n	物质的量	mol
	粒子数	个
n_D	折射率	
N	聚集数	
p	压力	Pa
p_e	偶极矩	C·m
S	溶解度	$mol\cdot L^{-1}$,$g\cdot L^{-1}$
T	热力学温度	K
t	时间	s
V	体积	ml
V_0	孔容	$cm^3\cdot g^{-1}$
w	质量分数	%
w_{DVB}	交联度	%
x	摩尔分数	%
$\alpha_{Y(H)}$	酸效应系数	
β	分离因数	
β_n	累积常数	
γ	体积膨胀率	$ml\cdot ℃^{-1}$
ε	介电常数	$F\cdot m^{-1}$
ϵ	摩尔吸收器	$L\cdot cm^{-1}\cdot mol^{-1}$
η	粘度	Pa·s
θ	温度	℃
$\theta_{B.P.}$	沸点	℃
ρ	密度,质量浓度	$g\cdot ml^{-1}$
σ	表面张力	$N\cdot m^{-1}$
	电导率	$\delta\cdot m^{-1}$
ϕ	直径	mm
φ	体积分数	%

（京）新登字 039 号

图书在版编目（CIP）数据

分析化学手册　第二分册：化学分析/杭州大学化学系分析化学教研室编．—2版．—北京：化学工业出版社，1997

ISBN 7-5025-1971-8

Ⅰ．分…　Ⅱ．杭…　Ⅲ．①分析化学-手册②分析（化学）-分析方法　Ⅳ．O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字（97）第 12875 号

分析化学手册

（第二版）

第二分册

杭州大学化学系分析化学教研室　编

责任编辑：任惠敏　田　桦　郎红旗

责任校对：洪雅姝

封面设计：于　兵

*

化学工业出版社出版发行

（北京市朝阳区惠新里 3 号　邮政编码 100029）

新华书店北京发行所经销

北京彩桥印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

*

开本 787×1092 毫米 1/16　印张 46½　字数 1148 千字

1997 年 12 月　第 2 版　　1997 年 12 月北京第 1 次印刷

印　数：1—4000

ISBN 7-5025-1971-8/TQ·984

定　价：80.00 元
